LA MICRO-ANALYSE

ORGANIQUE QUANTITATIVE

LA

MICRO-ANALYSE

ORGANIQUE QUANTITATIVE

PAR

F. PREGL

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GRATZ
DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE MÉDICALE DE L'UNIVERSITÉ DE GRATZ
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE VIENNE

Traduit d'après la deuxième édition et augmenté

PAR

GEORGES WELTER

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. P. C.
PRÉPARATEUR DE CHIMIE BIOLOGIQUE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PRÉFACE

DU

Docteur MAURICE NICLOUX

PROFESSEUR DE CHIMIE BIOLOGIQUE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

---

47 figures dans le texte

PARIS (Ve)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923

AVERTISSEMENT

Le chimiste qui n'a pas pratiqué par lui-même les méthodes du professeur PREGL, s'il est séduit par leur simplicité, reste instinctivement quelque peu sceptique quant à la précision des résultats ; nous avions nous-mêmes ces sentiments lorsque nous avons employé ces méthodes pour la première fois. Pourtant, dès le premier jour, les résultats ont dépassé notre attente et notre étonnement du début a fait place peu à peu, après deux années d'un emploi presque quotidien, à une confiance absolue.

Matériel simple et peu encombrant, extrême rapidité des dosages, précision et régularité dans les résultats : tels sont les principaux avantages de ces méthodes, et sans insister sur les immenses services qu'elles peuvent rendre, il est permis de dire que les principes sur lesquels elles ont été établies au cours d'une expérimentation longue et délicate peuvent servir de base pour adapter à la micro analyse une foule de réactions chimiques : le micro-dosage de l'urée dans le sang n'est qu'une étape dans cette voie.

Il est heureusement possible aujourd'hui de se procurer en France le matériel nécessaire et les difficultés que nous avons nous-mêmes rencontrées pour construire à l'aide des ressources d'un laboratoire bien outillé les objets qui nous manquaient, ne se reproduiront plus.

Nous avons souvent entendu dire qu'une longue pratique devait être nécessaire pour se mettre au courant des méthodes de la micro-analyse organique quantitative : l'expérience a prouvé le contraire et les résultats donneront satisfaction dès le début si l'on prend soin de ne jamais s'écarter des conditions indiquées et de ne pas négliger un détail parce qu'il paraîtrait superflu.

Seul, ce livre a dirigé nos premiers pas dans le domaine de la micro-analyse; aussi sommes-nous en droit d'espérer que cette traduction rendra le même service à tout chimiste français.

Nous tenons enfin à remercier ici M. le Professeur Pregl de l'aimable accueil qu'il nous a réservé dernièrement à son Institut de Gratz et M. le Professeur Nicloux d'avoir bien voulu écrire la préface de ce livre.

1er octobre 1922.

GEORGES WELTER.

PRÉFACE

La chimie, science expérimentale, a besoin d'être servie à chaque pas par des procédés d'analyse précis qui la guident d'abord et l'établissent ensuite. Que jusqu'ici les méthodes ordinaires d'analyse, de macro-analyse dirons-nous, aient donné, dans l'ensemble, toute satisfaction, cela n'est pas douteux ; il est cependant des cas où le savant comme l'homme de laboratoire demandent, exigent parfois beaucoup plus. Je ne veux pas insister sur le cas banal où la conduite d'une expérience, qui a pu être longue et laborieuse, a abouti à la préparation de quelques centigrammes d'un corps déterminé, alors qu'on en attendait des décigrammes, voire des grammes : si, à ce moment, une analyse du produit obtenu s'impose, le travail tout entier peut se trouver irrémédiablement compromis alors qu'une micro-analyse permettrait au contraire d'en tirer tout l'enseignement escompté.

Mais ce n'est pas tout. Qui ne voit, par exemple, l'intérêt de micro-analyses répétées dans l'étude complète d'une réaction chimique considérée, soit à l'état dynamique : vitesse de réaction, apparition dans le temps de composés déterminés, etc..., soit à l'état statique : composition du ou des constituants, variabilité de celle-ci ,etc... sans parler d'autres applications où peuvent entrer en ligne de compte l'économie de temps, de produits, de matériel ?

Si tout ce que je viens de dire est vrai pour la chimie minérale, ce l'est bien davantage pour la chimie biologique ; là, en effet, les méthodes d'analyse doivent satisfaire à un certain nombre de conditions imposées par les exigences toutes spéciales de l'expérimentation physiologique. Un exemple suffira pour le montrer. Une substance étrangère circule dans le sang

se fixe sur les tissus, apporte les modifications les plus profondes dans l'organisme, en doses quelquefois infimes; par ailleurs, le volume du sang, des humeurs, le poids des tissus sont essentiellement limités; or le dosage est fonction de ces deux facteurs et on ne peut suppléer à la faiblesse du premier par l'augmentation du second. Dès lors, la condition d'instituer une méthode d'estimation de petites quantités, *et de petites quantités seulement*, apparaît ici comme une nécessité inéluctable. Tout ceci est si vrai que durant ces vingt à trente dernières années, on a vu éclore des procédés de recherche qualitative, des techniques d'analyse quantitative, applicables à de petites quantités d'une substance déterminée, et ces procédés et techniques sont entièrement du domaine de la micro-analyse.

A la vérité, il ne s'agissait que de cas particuliers : à un corps donné correspondait une méthode d'analyse spéciale et c'est le très grand mérite de Pregl d'avoir, au contraire, établi des méthodes générales. Pregl décrit aussi bien la technique qui permettra de faire une analyse organique exacte sur quelques milligrammes de substance, qu'il s'agisse du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, ou du soufre et des halogènes, que celle qui permettra de filtrer et de peser quelques milligrammes d'un précipité. Et dans l'un comme dans l'autre cas, prenant l'expérimentateur au début même de l'expérience, il le conduira — à la seule condition qu'il observe minutieusement des détails apparemment superflus, j'allais dire naïfs, mais cependant aussi judicieux que voulus — au terme de l'analyse et au résultat cherché. A ce moment l'expérimentateur étonné louera sans réserve la simplicité et l'exactitude d'une opération, à laquelle la veille — qui sait? — il n'aurait jamais cru devoir accorder ni l'une ni l'autre de ces deux qualités cependant capitales.

Les méthodes de Pregl, on peut l'affirmer en toute certitude, feront époque en chimie analytique, et il est nécessaire que le public scientifique français en soit instruit; la traduction que M. Georges Welter, préparateur de la Chaire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de l'Université de Strasbourg, lui soumet aujourd'hui est, on peut le dire, une chose vécue ; tout ou à peu près tout dans le livre que le lecteur a entre les mains, qu'il s'agisse des techniques ou de l'appareillage, a

été répété ou réalisé par M. Welter, et je puis dire, pour avoir suivi de près ce contrôle, quelle confiance on peut leur accorder.

Avant de terminer cette préface un mot encore. A la base de la micro-analyse, on trouve une micro-balance. On verra décrite dans l'ouvrage celle de Kuhlmann dont Pregl, à juste titre, dit le plus grand bien. Ce que nous en savons, pour l'avoir manipulée dans notre Institut, est qu'on possède là un appareil robuste, d'une portée considérable : 20 grammes, d'une sensibilité remarquable : le millième de milligramme. La traduction du livre de Pregl par M. Welter aura cette bonne fortune de faire connaître au lecteur une autre micro-balance : celle de Longue, successeur de Collot ; plus récente, cette nouvelle balance qui a une portée et une sensibilité égales, a sur la précédente la supériorité d'être apériodique, ce qui permet d'effectuer les pesées plus rapidement, avantage considérable en micro-analyse. On la trouvera décrite dans un appendice qui termine l'ouvrage en même temps qu'un certain nombre d'autres appareils qui ont leur place toute marquée en micro-analyse.

Je ne doute pas encore une fois que le chimiste s'intéressant à l'analyse en général, à la micro-analyse tout spécialement, ne réserve le meilleur accueil à cet ouvrage dont l'intérêt si grand aujourd'hui ne peut que grandir encore dans l'avenir.

Maurice NICLOUX.

LA

MICRO-ANALYSE ORGANIQUE QUANTITATIVE

I

INTRODUCTION

Pendant l'été 1910, j'étais arrivé, au cours d'une recherche particulièrement longue, à isoler un produit de dégradation que l'on ne pouvait obtenir, à cette époque, qu'en quantité extrêmement faible ; je me trouvais donc dans l'alternative suivante : ou continuer cette recherche en partant cette fois d'une quantité extraordinairement grande de matière première, ou perfectionner l'analyse quantitative organique de telle sorte que les analyses, même faites sur de très petites quantités de matière, soient suffisamment exactes pour permettre d'établir une formule en toute certitude, et la nécessité m'apparût de mettre tout d'abord au point une méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène et une méthode volumétrique de dosage de l'azote.

Nulle tentative n'ayant été faite dans cette voie, il me parût encore plus séduisant de fouiller ce domaine encore inexploré et de le cultiver.

C'est à ce moment précis qu'Emich, en présentant toute une série de méthodes de dosages de corps inorganiques, montrait la possibilité de travailler sur de petites quantités de matière et les avantages qui en résultent ; c'était un motif de plus, surtout en raison de la diversité du sujet, pour marcher en toute confiance vers la solution du problème posé.

Voici où en était, dans ses grandes lignes, à la fin de 1911, la résolution du problème : dosage du carbone et de l'hydrogène sur 7 à 13 milligrammes de substance organique, même en pré-

sence d'azote et de petites quantités d'halogènes et de soufre ; dosage de l'azote sur 4 à 8 milligrammes de substance, à la fois par mesure du volume d'azote et par voie alcalimétrique ; dosages du soufre et des halogènes également sur 4 à 8 milligrammes, d'après le principe de Carius. Toutes ces méthodes ont été déjà minutieusement décrites (1).

L'emploi systématique de la microanalyse élémentaire organique devenait ainsi possible pour une série d'éléments ; toutefois plus d'un phénomène observé demandait à être élucidé et une étude plus approfondie s'imposait.

A cet égard, les années 1912 et 1913 furent marquées par de fructueux résultats ; en particulier, dans le dosage du carbone, la double circulation des gaz dans le tube à combustion fut évitée en augmentant la longueur de la charge de ce tube et en remplaçant le gazomètre à mercure par le flacon de Mariotte.

Dès que furent mises à jour les influences pertubatrices restées jusque-là inaperçues : influence des caoutchoucs neufs souillant les gaz qui y circulent, influence du chargement du tube à combustion tant ou point de vue de sa nature — qui doit différer pour les corps à haute teneur en soufre et halogènes — que de sa disposition dans l'établissement de laquelle on doit tenir compte de la vitesse des gaz et de la durée de contact, il devint possible de réduire à 2 milligrammes la quantité de matière employée.

Dans le dosage de l'azote par le Micro-Dumas, il était nécessaire de déduire empiriquement 10 °/₀ du volume lu pour avoir le volume vrai d'azote dégagé ; cette augmentation de volume était due au dégagement d'impuretés dont les causes furent décelées et la production empêchée.

Dans le dosage des halogènes et du soufre, la destruction totale des matières organiques fut assurée en effectuant la combustion dans un courant d'oxygène.

D'autres méthodes de dosage étaient également établies : microdosage électrolytique du cuivre, détermination du poids moléculaire par élévation du point d'ébullition, microdosage du groupe méthoxyle. Enfin, à la même époque, étaient tentées les premières recherches en vue du dosage du groupe méthyle lié à l'azote.

(1) *Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden*, tome V, p. 1307, 1356.

J'ai été aidé d'une façon particulièrement précieuse dans mes travaux par mes anciens assistants : Drs Max de Crinis et S. Edlbacher, par les Drs E. Schwinger de Gratz et J. Dubsky de Zurich, enfin et surtout par mon assistant actuel le Dr H. Lieb En estimant à 10000 environ le nombre des pesées de précision qui ont été nécessaires pour l'étude et la mise au point de la microanalyse organique, je suis encore certain d'être au-dessous de la vérité.

Alors que je travaillais à Innsbruck (de 1910 à 1913) différentes personnalités portaient déjà un grand intérêt à la microanalyse, particulièrement le professeur G. Goldschmiedt, aujourd'hui disparu. Mes méthodes furent appliquées dans son Institut de Vienne dès l'année 1912, d'abord par lui-même et ses assistants, puis plus tard par ses élèves.

A la réunion de Physique de Vienne (septembre 1913) j'avais eu l'occasion d'exposer à grands traits dans une communication les principes fondamentaux de la microanalyse organique et les résultats obtenus à cette date.

Comme conséquence, nombreux furent ceux qui vinrent depuis lors jusqu'au début de la guerre, étudier ces méthodes à mon Institut. Je citerai brièvement dans l'ordre chronologique : Drs Eckert (Prague); F. Hansgirg (Gratz); Birkenbach (Ludwigshafen) ; Kolisko (Vienne) ; Schranz (Leverkusen) ; Brigl et Neber (Tubingen) ; Virgin (Upsale) ; Prof. Franzen (Carlsruhe) ; Priv.-Doz. Dr Schrader (Heidelberg) ; Drs Yllner (Stockholm) ; Sernagiotto (Bologne) ; Cornubert (Paris).

Bien secondé par le docteur Lieb, j'ai eu ainsi amplement l'occasion de juger sur quels points, sur quels détails devaient porter particulièrement les recommandations générales.

C'est ainsi que la microanalyse organique s'est diffusée et propagée alors que mes travaux n'étaient pas encore publiés ; je tenais en effet absolument à m'assurer de la façon la plus complète, avant toute publication, qu'aucun point n'était resté obscur dans chacune des méthodes proposées et que des résultats concordants n'étaient pas provoqués par des erreurs se compensant mutuellement. Car un grand nombre d'analyses dont les résultats sont en accord parfait avec la théorie ne justifie pas un procédé analytique tant que toutes les conditions élémentaires n'ont pas été mises en évidence, observées et contrôlées.

Notre documentation expérimentale s'est encore accrue du fait que le Dr Lieb a toujours effectué très volontiers les micro-

analyses pour lesquelles il était sollicité par des collègues ; ce qui nous donna l'occasion, non seulement d'examiner des corps de constitutions les plus diverses, mais aussi de connaître tous les éléments perturbateurs susceptibles d'intervenir, et d'être à même de les éviter.

Ces procédés de la microanalyse ne résultent donc pa seulement de considérations purement théoriques ou même d'expériences occasionnelles : ils sont surtout le résultat direct d'une longue expérimentation et d'une longue pratique, en vue de laquelle ils ont été élaborés.

Il est dans l'ordre des choses que le nombre de ceux qui se serviront pour leurs travaux de la microanalyse organique augmente sans cesse et que la microanalyse se développe de plus en plus avec le temps. Son emploi ne doit pas se limiter aux laboratoires purement scientifiques, car bien des techniques peuvent en tirer un grand profit grâce à l'économie de temps et de matériel qu'elle permet.

Déjà les premiers pas ont été faits dans cette voie ; le dosage électrolytique du cuivre dans les conserves de légumes a été mis au point et le directeur de la station agricole de recherches de Goertz, le Dr Ripper, a déjà appliqué la microanalyse à l'examen des vins et réalisé entre autres un procédé microanalytique simple et précis de dosage de la glycérine, différent du procédé officiel employé jusqu'à présent.

Ce serait une très grande satisfaction pour moi de voir la microanalyse organique, récente encore, se développer de plus en plus et avec rapidité ; aussi serai-je toujours sensible à tout progrès qu'elle réalisera dans l'avenir.

Quoique la guerre ait été peu favorable à son ample développement, l'intérêt qui lui était porté ne s'est pas ralenti et deux faits le prouvent : la première édition de ce livre, parue en 1917, est épuisée depuis longtemps et le nombre des chimistes désireux de suivre notre enseignement s'accroît chaque année dans des proportions considérables.

Progressivement, grâce au nombre de microanalystes formés par nous, la microanalyse organique s'est introduite, surtout depuis la publication de la première édition, dans les laboratoires scientifiques les plus divers où son emploi s'est montré fécond en résultats.

Ce serait dépasser de beaucoup le cadre de cet aperçu que de citer les noms de tous ceux qui sont venus s'initier à mon Ins-

titut et de nommer tous les laboratoires où la microanalyse est maintenant adoptée. Parmi ces derniers, je citerai seulement les suivants dans l'ordre chronologique :

L'Institut chimique de l'Université d'Upsale (Prof. Widmar et Prof. Ramberg) ; le laboratoire de Chimie de l'Etat à Munich (Prof. Willstaetter) ; l'Institut chimique de l'Ecole technique supérieure de Munich (Prof. Wieland) ; l'Institut de Recherches du charbon à Muhlheim (Prof. F. Fischer) ; le Laboratoire scientifique de la firme Merck à Darmstadt ; l'Institut chimique de l'Université de Fribourg en Brisgau (Prof. Wieland) ; l'Institut chimique de la Hoegskola à Stockholm (Prof. Euler) ; l'Institut de Chimie physiologique de l'Université de Wurzbourg (Prof. Ackermann).

Parmi les perfectionnements qui ont été apportés à la microanalyse organique par moi-même et par mes collaborateurs depuis la première édition, je citerai principalement :

dans le dosage du carbone et de l'hydrogène, la substitution du bioxyde de plomb déposé sur amiante au bioxyde de plomb granulé ; l'extension de ce dosage aux liquides très volatils à point d'ébullition peu élevé ; l'emploi du micromoufle pour déterminer sans difficulté les résidus de combustion ;

dans le dosage des halogènes et dans le dosage volumétrique de la fonction carboxyle, les progrès réalisés dans la préparation des réactifs, particulièrement de ceux exempts d'halogènes ;

dans le micro-Kjeldahl, les expériences faites en vue de comparer les avantages et les inconvénients des méthodes acidimétrique et iodométrique pour le dosage de l'ammoniaque ;

la mise au point du dosage gravimétrique de l'arsenic dans les corps organiques due aux Drs Lieb et Zima ; enfin un grand nombre de remarques importantes faites au cours de nos travaux.

Avant de terminer, je voudrais encore aborder l'examen d'une question qui se posait : en réduisant la quantité de matière, n'allait-on pas dans le cas des corps solides, se heurter pour la prise d'essai à de grosses difficultés qui auraient pour conséquence une limitation dans l'utilisation de la microanalyse, plus spécialement de celle intéressant les corps organiques ?

Un calcul mathématique, des analyses faites sur des mélanges artificiels, enfin la mesure de la dimension des particules pouvant être obtenues avec facilité ont conduit M. Benedetti-Pichler à la conclusion que l'on réussit par le procédé courant

d'échantillonnage en concassant tout d'abord énergiquement dans un mortier de porcelaine un gramme de substance, puis en la réduisant en poudre dans un mortier d'agate pendant 5 minutes, à obtenir un mélange pulvérulent tel — comme le prouvent à la fois des considérations théoriques et les expériences analytiques effectuées — qu'une micro-prise d'essai de 3 à 5 milligrammes se rapproche de la prise d'essai moyenne, idéale, suffisamment pour que les écarts en résultant, toujours très inférieurs à ceux admissibles dans la méthode analytique employée, n'aient aucune influence sur la précision des résultats.

Il est naturel qu'une nouveauté, comme l'était la microanalyse à l'époque de la première édition, ait incité à des modifications de ses techniques et même à des innovations qui ont élargi son champ d'action. Et c'est pourquoi tant de publications sur ce sujet ont vu le jour au cours de ces dernières années (1).

Me souvenant d'avoir écrit dans la première édition que j'ac-

(1) Je renvoie le lecteur particulièrement aux mémoires suivants :

FRITZ PILCH, Monatshefte f. Chemie **32**, 26 (1911).
Dr. W. BRUNNER, Inaug.-Diss., Freiburg 1914.
ECKERT, H. Mayers Analyse u. Konstitutionsbestimmung, 3. Aufl., 918-994.
IVAR BANG, Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile, Wiesbaden 1916, I. F. Bergmann.
DUBSKY : Chem.-Ztg. **40**, 201 (1916) ; Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen 1916/17, Verlag von Veit et Co, Leipzig ; Ber. **50**, 1711 (1917) ; Helv. chim. acta **2**, 63, 76 (1919) ; Die ersten Entwicklungsjahre der organischen Makro- und Mikro-Elementaranalyse, Chem. Weekbl. Deel **16**, 1482—1493 (1919). Weyl, Organische Arbeitsmethoden, 2 Aufl. 1919, 149.
E. ABDERHALDEN et A. FODOR, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 190 (1917).
S. EDLBACHER, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 278—287 (1918).
R. STREBINGER, Chem.-Ztg. Nos 8 et 17.
E. MULLER et H. WILLENBERG, Journ. f. prakt. Chemie **99**, 34—44 (1919).
SCHOELLER, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, No 93, 581—583 ; No 94, 563—587.
F. WREDE, Ber. **55**, 557—563 (1922).
F. HOLTZ, Ber. **55**, 1496—1497 (1922).
EMICH, Handb. v. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, H. I, Liefg. 15 (1921).
H. LIEB, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, 9 Bd. 1919. Handb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. I, Teil 3, H. 2, 3 u. 5, — 16.. Lieferung 1921.
RIPPER et WOHACK, Zeitschr. f. d. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **19**, 372 ; **20**, 102.
WOHACK, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. I, T. 3, H. 3, 7, 25.
PARNAS et WAGNER, Biochem Zeitschr. **125**, 253-256, 1921.
BENEDETTI-PICHLER, Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 61, 305-331.

cueillerais avec gratitude toute amélioration digne d'intérêt, susceptible de porter des fruits, je me suis livré à un examen approfondi des propositions qui me semblaient constituer un progrès et paraissaient susceptibles d'être recommandées; je n'ai pas craint, par contre, d'exprimer mon avis sur celles qui me paraissaient de moindre valeur ou même nettement désavantageuses.

F. PREGL.

II

LA BALANCE MICROCHIMIQUE DE KUHLMANN

Description. — Les caractéristiques de cette balance, construite en vue de la microanalyse quantitative, sont les suivantes : charge maxima 20 grammes, sensibilité le millième de milligramme.

La longueur du fléau est de 70 millimètres seulement et la sensibilité est constante quelle que soit la charge. Ce résultat tient, d'une part à ce fait que les trois couteaux, parfaitement rectilignes, sont non seulement dans un même plan, mais aussi parallèles l'un par rapport à l'autre; d'autre part à la rigidité du fléau qui ne subit aucun fléchissement, même sous la charge maxima.

Cette balance est munie d'une loupe se déplaçant avec le cavalier et de deux crochets fixés au plateau de gauche sur lesquels se placent les appareils d'absorption pendant les pesées. La mise en place du zéro se fait en tournant une mollette, mobile sur une tige filetée horizontale; l'ensemble porte le nom de « drapeau » et est indépendant du réglage de la sensibilité.

Grâce à la fois aux méthodes employées par Kuhlmann pour le polissage des couteaux et aux recherches que j'ai faites pour déterminer les conditions inhérentes à son emploi et par suite

les précautions à observer, nous sommes aujourd'hui en mesure, avec cette balance, de faire une pesée à un millième de milligramme près (± 0 mgr, 001) même dans le cas d'une charge de 20 grammes : sa sensibilité atteint ainsi le dix millionième ! il n'est donc pas exagéré de dire qu'elle réalise ce qui a été fait de mieux jusqu'à présent dans la construction des balances de précision (1).

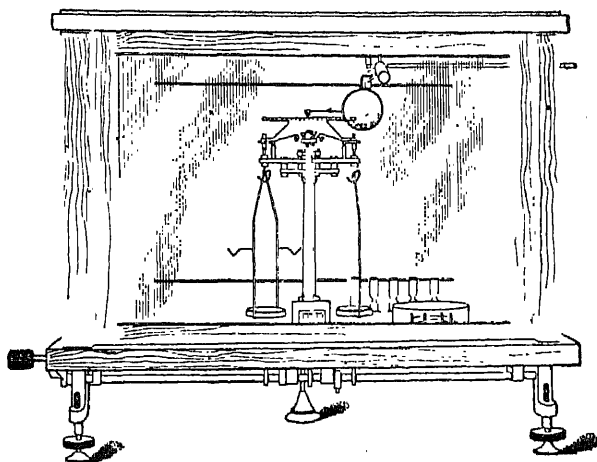



Fig. 1. — Balance microchimique.

Cette sensibilité se conserve à l'usage pendant des années si la balance est employée d'une façon convenable et traitée avec quelque ménagement. C'est seulement au bout de huit à dix ans que se manifeste d'une façon perceptible l'usure des couteaux ; même alors la sensibilité ne diminue pas de plus de moitié de sa valeur. Mais il est bien évident que cette diminution est plus rapide et plus considérable si l'on s'en sert sans précaution.

La balance microchimique présente l'avantage sur tous les autres instruments de précision qui permettent aussi d'apprécier des différences de poids de 0 mg, 001 à 0 mg, 002, de supporter une charge de 20 grammes (2) alors qu'aucun autre ne peut supporter 10 grammes, ni même 5 grammes. Lorsqu'on a à faire une pesée, on n'a donc à se préoccuper ni de la forme, ni même,

(1) (2) N. d. Tr. — Ceci s'applique également aujourd'hui à la microbalance apériodique de Longue qui vient de sortir : voir le chapitre qui concerne cette balance page 197.

en pratique, du poids de l'objet, la limite de 20 grammes permettant la pesée de tous les objets employés en microanalyse.

Nous avons vu que sa sensibilité est constante quelle que soit sa charge. Autrement dit, à un déplacement du cavalier d'une dent de la règle graduée correspond toujours un déplacement de l'aiguille de 10 divisions de l'échelle inférieure, que les deux plateaux soient chargés ou non.

La règle graduée sur laquelle se déplace le cavalier a été divisée en 100 parties à la machine à diviser ; les crans sont parfaitement équidistants et leur forme contraint le cavalier à se mettre à cheval sur la partie la plus profonde du cran, en particulier si au moment de sa mise en place on lui communique par un léger choc latéral un faible mouvement vibratoire.

Le cavalier pèse 5 mg et la balance est en équilibre, à vide, lorsqu'il occupe le premier cran à l'extrémité gauche de la règle : c'est le zéro de la graduation. Si l'on place maintenant le cavalier dans le centième cran, qui se trouve au-dessus du couteau de droite, le plateau correspondant supporte une charge de 10 mg; à un déplacement du cavalier de 10 crans correspond donc un changement de charge de 1 mg, par suite les chiffres gravés sur la règle, de gauche à droite, tous les 10 crans, expriment des milligrammes.

La balance étant en équilibre, déplaçons le cavalier d'une dent vers la droite : le côté droit de la balance supporte alors une surcharge de 0 mg, 1 et celle-ci se met à osciller ; on observe l'échelle graduée grossie par le miroir et l'on constate que l'aiguille se déplace de 10 divisions vers la gauche. Il s'en suit qu'une division de l'échelle graduée correspond à 0 mg, 01. En s'exerçant un peu, on arrive rapidement à apprécier le dixième de division et par suite, si l'on observe les conditions que nous verrons ultérieurement, à effectuer une pesée à 0 mg, 001 près. Seules éprouvent des difficultés les personnes dont la vue présente des anomalies considérables comme l'astygmatisme ou une forte myopie insuffisamment corrigée. Dans ce dernier cas vient s'ajouter encore un autre inconvénient, car si l'on s'approche trop près de la balance, la respiration vient troubler la régularité des oscillations.

Dans de telles pesées, il est bon de faire la lecture des divisions de l'échelle graduée en prenant pour zéro le milieu de cette graduation et pour unité le dixième de l'intervalle de deux traits. Par exemple : pour une oscillation de l'aiguille de 2 divisions, 7 vers la droite, on lira « 27 à droite » ; si l'aiguille, conti-

nuant à osciller, atteint ensuite à gauche, à sa position extrême, la division 3, 4 on lira de même « 34 à gauche ». Dans ce cas, la différence est de « 7 à gauche », par conséquent ce nombre (0 mg, 007) est à soustraire du poids se trouvant sur le plateau de droite augmenté du poids indiqué par la position du cavalier sur la règle.

Si, au contraire, deux lectures consécutives avaient donné comme résultats : 34 à droite, puis 27 à gauche, la différence serait 7 à droite; il faudrait alors ajouter 0 mg, 007 au poids placé sur le plateau de droite augmenté de celui représenté par la position du cavalier.

Il est bon de plus, après avoir fait deux lectures consécutives, de soustraire mentalement les chiffres obtenus si les oscillations ont lieu de part et d'autre du zéro, de les additionner au contraire si elles se font dans le même sens.

Sans doute sera-t-on forcé au début de noter chaque lecture, mais on s'habitue rapidement à ces calculs de tête que l'on fait bientôt instinctivement et qui sont facilités à la fois par la décroissance régulière de l'amplitude des oscillations et par l'invariabilité à peu près absolue des chiffres obtenus qui, après une série d'observations, sont presque toujours identiques; il est assez rare d'avoir entre eux des différences de plus d'une ou deux unités, c'est-à-dire, d'après ce qui a été dit : d'un à deux dixièmes de division, soit un écart de 0 mg, 001.

Cette façon d'observer les oscillations permet à tout moment de vérifier l'exactitude d'une pesée. En effet, supposons que deux observations consécutives, de part et d'autre du zéro par exemple, aient donné une différence positive (à droite) : déplaçons le cavalier d'une dent vers la droite, la différence de deux nouvelles lectures consécutives devient négative (à gauche) et sa valeur, ajoutée à la différence positive primitive, doit donner évidemment 100. C'est une vérification facile de la sensibilité de la balance, qu'elle soit chargée ou non.

INSTALLATION DE LA BALANCE

L'installation convenable de la balance est d'une très grande importance. Le mieux est de la placer sur une plaque de marbre reposant sur des consoles de fer scellées au mur.

Entre le marbre et les consoles de fer on intercale une plaque de plomb qui sert d'amortisseur.

Le choix de l'emplacement qu'occupera la balance est encore plus important que sa mise à l'abri des trépidations, particulièrement en ce qui concerne l'éclairage et le chauffage de la pièce ; si elle est à peine influencée par le passage des tramways elle est en revanche très sensible aux courants d'air qui peuvent exister tant à l'extérieur qu'à l'intérieur de la cage, et plus particulièrement à ces derniers.

Il est, par suite, impossible de la placer devant un mur à l'intérieur duquel passe une conduite de chaleur et on ne doit pas non plus la placer à proximité d'un fourneau, mais le plus loin possible, et, de préférence, devant le mur faisant face à ce dernier. Elle ne doit jamais pouvoir être frappée par un rayon de soleil et l'on doit veiller à ce que la source de lumière nécessaire pour son éclairage ne se trouve point dans son voisinage direct.

Toutes ces influences provoquent des déplacements du zéro qui, s'ils sont très faibles et gardent la même valeur, ne portent pas préjudice à l'exactitude des pesées : tel est, par exemple, le passage de la lumière du jour à la lumière artificielle. En installant une lampe demi-watt de 600 bougies au plafond de la salle de la balance, j'ai éliminé totalement l'influence de la source (1).

Si l'on n'a pu découvrir un emplacement favorable pour la balance, on devra tenir grand compte du déplacement du zéro, particulièrement dans le cas de la dessiccation d'une substance pour laquelle cette opération demande plusieurs heures ou plusieurs jours.

Le déplacement du zéro est la différence en millièmes de milligrammes entre deux observations, la balance n'étant pas chargée. Pour les calculs, appliquer les règles suivantes :

1° Il est positif lorsque la variation a lieu de gauche à droite, négatif dans le cas contraire.

2° Le poids exact s'obtient en ajoutant au poids trouvé le déplacement du zéro changé de signe : autrement dit, si le déplacement du zéro est positif, on le retranche du poids trouvé ; s'il est négatif on l'ajoute.

On peut se convaincre de l'influence des courants d'air à l'inrieur de la cage par les deux expériences suivantes.

(1) A Stockholm, le maximum de précautions a été obtenu par le Prof. Euler en entourant la cage de la balance d'un encadrement allant du sol à hauteur de tête, vitré sur les côtés et muni de portes ; comme plafond, une vitre au-dessus de laquelle est placée la lampe électrique.

Plaçons d'abord près du plateau de gauche de la balance un corps qui n'est pas à la même température, par exemple un bloc de cuivre ; on observera très rapidement :
si le bloc est plus chaud un déplacement du zéro vers la gauche
« froid « droite.
Si on enlève le bloc de cuivre, l'aiguille revient au zéro.

De même, le fait d'appliquer une main à plat contre une des portes latérales créé un déplacement du zéro ; l'ouverture de la coulisse et des portes latérales suffit pour ramener l'aiguille à sa position initiale.

Il en résulte que dans toute pesée on ne doit introduire dans la balance d'autre objet que le corps à peser ; par suite, tous les objets nécessaires pour faire une pesée doivent être conservés à demeure dans la cage même de la balance où ils sont, de plus, à l'abri de la poussière : tels sont les poids, les brucelles, les tares, les flacons tarés et les grains de plomb servant à leur remplissage.

En se servant de tares on n'utilisera guère que les poids de 50, 20 et 10 milligrammes ; vérifier leur exactitude de temps à autre car leur poids s'accroît par un emploi prolongé (plusieurs années). Lorsqu'il y a lieu, les épousseter avec un pinceau, les laver à l'eau et à l'alcool, puis les polir avec précaution sur un linge ou, dans les cas exceptionnels, sur du papier rugueux ; ils seront alors de nouveau en accord parfait avec le cavalier.

Pour la raison qui a été indiquée plus haut on ne maintiendra la main gauche à la poignée de commande du fléau que le temps strictement nécessaire à la manœuvre ; de plus, avant chaque série de pesées, on laissera la balance ouverte pendant un certain temps pour obtenir ce que l'on peut appeler l'égalité « climatérique », c'est-à-dire une parfaite égalisation de température et d'état hygrométrique entre l'intérieur de la balance et la pièce où elle se trouve.

NETTOYAGE DE LA BALANCE

De temps en temps, un nettoyage complet de la balance s'impose : il doit être fait avec le plus grand soin et une très grande propreté, en particulier lorsqu'on s'aperçoit que les contacts d'arrêt collent et que la balance est entraînée d'un côté ou de l'autre quand on les abaisse ; une manipulation malpropre lors

de l'installation d'une nouvelle balance peut causer ce phénomène au bout de quelque temps.

On ouvre les portes, on enlève les coulisses, puis on démonte la balance en enlevant les deux plateaux, les étriers et le fléau que l'on pose convenablement et dans leur ordre sur l'une des deux coulisses posée horizontalement. On nettoie la tablette avec de la gaze humide, les plateaux et les étriers avec une peau de chamois exempte d'acide et de graisse, préalablement lavée et bien sèche, et le fléau, en particulier la règle graduée, avec un pinceau ; ensuite les douze contacts d'arrêt avec la peau de chamois. Au cas peu probable où les contacts colleraient encore, on pourrait user d'un moyen que j'ai personnellement employé : frotter les contacts, les tenons et leurs sièges avec une bouillie faite d'un mélange d'alcool et de talc (1) que l'on enlève ensuite, après séchage, avec la peau de chamois. Pour terminer, on nettoie également les couteaux et les prismes d'agate correspondants avec la peau de chamois en contrôlant de préférence avec une loupe d'horloger, instrument indispensable au microanalyste.

On remonte alors la balance et on regarde si le zéro s'est déplacé sensiblement. Si le déplacement du zéro est considérable, on le corrige en agissant sur la mollette du drapeau, mais sans la toucher avec les doigts ce qui provoquerait un nouveau déplacement du zéro dont on ne s'apercevrait qu'ultérieurement ; on ne saisira donc cette mollette qu'avec des pinces pour empêcher tout échauffement. Enfin, la mise en place rigoureusement exacte du zéro se fera de préférence, lorsqu'il ne s'agira plus que d'une correction de 0 mg, 01 à 0 mg, 02 en agissant sur les deux vis de support de la cage.

S'il se produisait un freinage des oscillations ou si l'on constatait qu'elles deviennent irrégulières, il faudrait s'assurer que des corps étrangers, cheveux ou autres, ne sont pas venus se placer soit sur les couteaux, soit même contre la pointe de l'aiguille.

Le montage d'une telle balance exige que l'on suive attentivement et d'une façon très rigoureuse l'instruction qui lui est jointe car celui qui s'en sert pour la première fois pourrait la détériorer avec la plus grande facilité.

Généralement, après le démontage et le nettoyage de la balance, on constatera un déplacement du zéro, car il est à peu

(1) Préalablement porté au rouge.

près impossible d'éviter un changement de position de la mollette du drapeau ; mais en revanche, même si les manipulations ont été faites peu soigneusement, la sensibilité n'aura pas varié car les 2 vis qui servent de contrepoids mobile pour régler, une fois pour toutes, la sensibilité, ont été serrées suffisamment pour que leur position ne puisse varier, surtout si l'on prend tant soit peu de précaution ; primitivement, le drapeau, qui sert à la mise en place du zéro, était serré entre ces deux vis, mais il a été depuis, à mon instigation, rendu indépendant de ces vis et solidaire du fléau. Pour des variations sérieuses de sensibilité qui ne peuvent se produire qu'à la suite d'un choc ou d'un accident, il faudrait évidemment agir sur ces vis et les séparer.

Pour les pesées des objets dont l'emploi revient constamment — tels sont la nacelle et les tubes d'absorption dans le dosage du carbone et de l'hydrogène, les microcreusets de platine et de Neubauer, le tube filtrant dans le dosage des halogènes — il est préférable de confectionner des tares correspondantes. Pour la nacelle, on prépare une tare en gros fil d'aluminium que l'on courbe deux fois de façon que les trois parties rectilignes forment les arêtes d'un tétraèdre comme cela ressort sur la figure 2 *a* ; puis on lime ce fil jusqu'à ce que, la nacelle et la tare étant sur leurs plateaux respectifs, le cavalier vienne se placer à l'équilibre dans le voisinage du premier milligramme. La pesée de la substance pourra se faire ainsi sans employer les poids par simple déplacement du cavalier. Il est bon de préparer également des tares semblables pour les tubes de pesées (1) dont on se sert dans le dosage de l'azote. Il est aussi très pratique d'avoir à sa disposition de petites tares en fil d'aluminium, pesant approxitivement 5 milligrammes, car elles permettent d'obtenir plus rapidement l'équilibre dans la région du premier milligramme.

Fig 2. — *a*) Tare de la nacelle (fil d'aluminium). *b*) tare en verre mince lestée par des grains de plomb. (Grandeur naturelle)

Pour les objets plus lourds déjà mentionnés, on emploiera

(1) Y compris leurs supports.

les petits flacons en verre mince, numérotés, dans lesquels on ntroduit des grains de plomb (plomb de chasse n° 15); pour réparer une telle tare, on place à côté d'elle sur le plateau de troite de la balance un poids de 50 ou de 100 milligrammes, on ntroduit les grains les plus gros et dès que l'aiguille du fléau scille vers la gauche, on enlève le poids additionnel, puis on ontinue le remplissage par addition de quelques grains de lomb plus fins jusqu'à ce que l'aiguille oscille à nouveau vers a gauche. C'est la façon d'opérer la plus rapide, et le travail ue demande la confection de ces tares permettra de gagner eaucoup de temps dans les pesées ultérieures.

III

LE DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE DANS DE TRÈS PETITES QUANTITÉS DE SUBSTANCES ORGANIQUES

La méthode microanalytique de dosage du carbone et de 'hydrogène dans les substances organiques que j'employais en 910 a subi depuis différentes modifications, parfois même de rofonds changements, jusqu'à ce qu'elle ait atteint dans ces lernières années sa forme définitive qui nous a donné entière atisfaction; qui plus est, toute tentative ultérieure de modifiation n'a toujours eu que des résultats défavorables.

Dans le procédé que j'ai décrit dans mon premier mémoire (1) 'avais été contraint pour obtenir des chiffres exacts d'envoyer es gaz au sortir des appareils d'absorption dans un gazomètre

(1) *Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden*, t. V, p. 1307-1359.

à mercure pour de là les faire passer de nouveau dans le tube à combustion.

Par la suite, j'ai pu éviter ce second passage des gaz en employant un tube à combustion plus long et en augmentant son chargement ; toutefois le gazomètre à mercure fut encore employé quelque temps comme appareil d'aspiration et de contrôle de la pression à l'intérieur des tubes d'absorption ; ceux-ci, bien que répondant à la condition indispensable d'être à poids constant, n'étaient pas encore d'un emploi simple et facile. C'est sur ces entrefaites que M. Dubsky, qui au cours d'un long séjour à mon Institut d'Innsbruck s'était initié à mes premières méthodes, faisait paraître une note (1) où il montrait la possibilité d'abaisser encore la quantité de matière exigée pour l'analyse (il était descendu au-dessous de 2 milligrammes), de telle sorte que le but que je m'étais fixé tout d'abord était dépassé.

Les expériences qui ont été effectuées en employant le gazomètre à mercure ont montré l'importance de la pression et de la vitesse des gaz dans l'ensemble du système, et particulièrement dans les appareils d'absorption ; il y avait donc intérêt à pouvoir les contrôler et un réglage automatique s'imposait ; il fut réalisé par l'emploi d'un aspirateur, le flacon de Mariotte (1912).

Les nombreuses expériences que j'ai faites, soit en collaboration, soit au cours d'installations dans différents instituts, m'ont permis de trouver toute une série de causes d'erreur qui ne se produisaient pas avec les appareils que j'avais constamment en service : ainsi, et tout particulièrement, ce fait que les nouveaux tubes de caoutchouc cèdent aux gaz qui y circulent des vapeurs ayant une certaine teneur en carbone et hydrogène, phénomène qui disparaît peu à peu au fur et à mesure du vieillissement du caoutchouc et que l'on évite facilement par un « vieillissement » artificiel de celui-ci

Les propriétés des raccords de caoutchouc, sources de toute une série d'erreurs, ont été également l'objet d'une attention très suivie, surtout en ce qui concerne les raccords des appareils d'absorption et plus particulièrement le raccord assurant la jonction entre le bec du tube à combustion et le tube de chlorure de calcium. Si l'on a soin d'imprégner ces raccords de vaseline par un traitement approprié, dont nous reparlerons, et si l'on observe les règles strictes qui permettent d'établir dans l'appareil

(1) *Chemiker-Zeitung*, 38e année, p. 505.

ıne pression bien déterminée, on fait disparaître totalement 'influence néfaste du caoutchouc.

Dans le cas des substances organiques halogénées ou conte- ant du soufre, après de longs efforts un mode de remplissage universel » pût être enfin adopté, qui permît de faire la com- ustion de tous les corps indifféremment, qu'ils contiennent, en lus de l'azote, du soufre ou des halogènes, ou même les deux.

Je n'ai pas voulu renoncer à l'emploi du bioxyde de plomb, ıalgré ses inconvénients, car il s'est révélé comme le meilleur t le plus sûr moyen d'absorber les oxydes supérieurs de l'azote. e chromate de plomb et surtout l'argent métallique sont, par ontre, préférables pour retenir les halogènes et le soufre.

En 1913, une importante amélioration fut réalisée par l'exten- on de ces méthodes de microanalyse aux corps liquides, tout 'abord en ce qui concerne la méthode la plus importante : le osage du carbone et de l'hydrogène.

S'il y eut des changements apportés dans ce dosage, c'est que ıaque condition particulière, chaque modification que la ré- exion suggérait, étaient mises à l'épreuve au moyen d'un grand ombre d'expériences à blanc et d'analyses portant sur des subs- nces connues et rigoureusement pures. En outre, au cours de s recherches, un grand nombre de dispositions expérimen- les se sont montrées plus ou moins dignes d'intérêt ; elles ne ront pas mentionnées dans ce qui va suivre, mais comme il t d'une grande importance de voir comment et pourquoi se nt perfectionnées, dans les conditions les plus difficiles, des éthodes éprouvées depuis des années, j'insisterai, au cours de description des appareils et des conditions nécessaires à leur nploi, sur les expériences qui ont été faites ; puis je parlerai la préparation des substances pour l'analyse et enfin de la arche de celle-ci.

L'OXYGÈNE, L'AIR ET LES TUBES DE JONCTION

Primitivement, l'oxygène était préparé de la manière ordi- ıire en partant du chlorate de potassium et du bioxyde de anganèse. Un contrôle rigoureux de toutes les influences qui terviennent dans le dosage du carbone permit de reconnaître ıe l'oxygène obtenu par ce moyen provoque des accroissements poids systématiques des appareils d'absorption. Mais ce phé-

nomène ne se produit pas avec de l'oxygène préparé à partir de l'air liquide, et c'est pour ce motif que ce dernier doit être employé de préférence. Il est pourtant possible de rendre utilisable celui provenant du chlorate de potassium et du bioxyde de manganèse : pour cela, l'oxygène, au moment où on le prépare, doit se dégager très lentement, passer directement dans une série de réfrigérants très efficaces, et c'est seulement lorsqu'il est parfaitement refroidi qu'on peut le diriger par l'intermédiaire d'un raccord dans un gazomètre. Très vraisemblablement, l'oxygène encore chaud entraîne en passant dans le caoutchouc de jonction des produits carburés ; c'est ce qui s'était produit dans nos premières recherches. Cette observation fut d'une extrême importance pour la mise au point du dosage du carbone et d'hydrogène dans les combinaisons organiques et m'expliqua plusieurs phénomènes déjà remarqués mais non élucidés : par exemple, qu'un appareil monté d'une façon irréprochable dans un autre laboratoire et muni de caoutchoucs convenables, mais neufs, ait fourni des chiffres trop élevés, aussi bien dans le cas d'une analyse que dans celui d'une expérience à blanc, et que cette cause d'erreur ait disparu après un grand nombre d'analyses, c'est-à-dire après un long passage de gaz à travers des caoutchoucs neufs.

De tout ce qui précède, il résulte que tous les tuyaux de caoutchouc allant du gazomètre jusqu'au tube à combustion doivent être vieillis artificiellement avant tout emploi : il suffit pour cela de les placer pendant une heure dans une étuve à 100-110° tout en y faisant passer de l'air au moyen d'une trompe.

Après ce vieillissement artificiel, des caoutchoucs neufs peuvent être utilisés dans le dosage du carbone et de l'hydrogène pour le passage d'oxygène et d'air purs, mais il est recommandable et commode d'employer dans les parties les plus longues du tuyau de plomb de petit diamètre (1) et de réserver le caoutchouc vieilli pour les endroits où il s'impose par sa souplesse, en particulier à la hauteur des pinces de réglage.

L'air employé pour l'analyse exige également une certaine attention ; en employant l'air du laboratoire imprégné de vapeurs de solvants organiques, on constate, comme on doit s'y attendre, une augmentation de poids dans les expériences à

(1) Avant de l'utiliser pour la première fois, le laver en y distillant de l'alcool, puis de l'eau distillée.

blanc et les analyses donnent des chiffres un peu forts ; aussi le remplissage du gazomètre à air doit-il se faire à l'air libre, par exemple à une fenêtre ouverte.

Enfin il est évident que l'on peut aussi utiliser les bombes en acier contenant ces gaz comprimés, à condition de les munir de détendeurs assurant un réglage précis, ce qui permet une prise directe du gaz.

LE RÉGULATEUR DE PRESSION

Il avait été remarqué depuis longtemps qu'une durée minima de contact des vapeurs dégagées par la combustion avec les différentes parties de la charge du tube était indispensable pour la réussite d'une analyse : il fallait donc obtenir que, dans des temps égaux, passent à travers une section quelconque du tube à combustion des quantités égales de vapeurs ; mais leur vitesse dépend dans une grande mesure de la pression de l'oxygène et de celle de l'air que l'on envoie dans ce tube.

On se sert généralement pour un tel réglage de pinces de précision ; je m'en suis moi-même servi pour mes recherches, mais à mesure que se perfectionnait l'analyse, il devenait de plus en plus nécessaire de trouver un dispositif de sécurité qui rende impossible, même dans le cas d'un réglage défectueux de la pince, une élévation imprévue de la pression et par suite de la vitesse des gaz introduits.

Le régulateur de la fig. 3 remplit parfaitement ce rôle : il comprend en réalité 2 régulateurs identiques, l'un pour l'air l'autre pour l'oxygène, montés sur un socle commun.

Chacun d'eux se compose d'une éprouvette cylindrique d'environ 240 millimètres de haut et 60 millimètres de diamètre extérieur, remplie à mi-hauteur d'eau additionnée d'un peu de lessive de soude et dont l'ouverture est munie d'une couronne en bois, formant capuchon, s'y emboîtant. La cloche proprement dite, tube de verre de 200 millimètres de long et de 20 millimètres de diamètre, peut être déplacée verticalement à travers le capuchon, dans lequel elle est maintenue par trois ressorts métalliques ; à l'intérieur de la cloche, suivant son axe, se trouve un tube étroit — soudé à la partie supérieure de celle-ci — dont l'extrémité intérieure n'atteint pas tout à fait la partie inférieure de la cloche et dont la partie extérieure, courbée 2 fois à angle droit, est reliée au gazomètre correspondant par un tuyau de

caoutchouc (1) engagé dans une pince de précision (fig. 3 et 4).

Le gaz sort de la cloche par un tube latéral relié par un tube de caoutchouc (2) à l'une des branches d'un robinet à trois voies,

Fig. 3. — Dosage du Carbone et de l'Hydrogène : vue d'ensemble et plan. (1/12 Grandeur naturelle). DR, régulateur de pression ; VR, cloche de hauteur réglable ; H_1, différence de niveau : Q, pinces de précision ; Dr, robinet à 3 voies ; U, tube en U avec son compte-bulles Bl ; Th, tube capillaire conique ; K, bouchon de caoutchouc ; BB, brûleur mobile ; LB, rampe à gaz ; Gr, grenade ; St, supports ; MFl, flacon de Mariotte ; H_2, dépression produite par cet aspirateur.

ce qui permet, la combustion faite, d'interrompre le courant d'oxygène et de faire passer de l'air.

(1) (2) Préalablement vieilli.

Lorsqu'on introduit de l'air ou de l'oxygène dans le régulateur correspondant, le niveau du liquide s'abaisse dans la partie immergée de la cloche jusqu'à son extrémité inférieure : à partir de ce moment, s'il y a excès de gaz, celui-ci s'échappera en bulles au dehors ; par conséquent la pression du gaz ne peut jamais dépasser la différence de niveau H_1 (fig. 3) du liquide dans l'éprouvette et dans la cloche.

Mais comme la vitesse des gaz dans le tube à combustion ne dépend, pour un même tube, que de la pression, nous avons le moyen en élevant ou abaissant la cloche du régulateur de faire passer les gaz dans ce tube à une vitesse choisie et bien déterminée, car, plus les cloches seront immergées, plus la pression et par conséquent la vitesse des gaz seront élevées, et inversement.

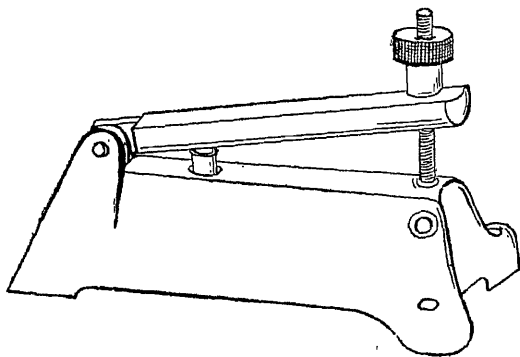



Fig. 4. — Pince de précision (Grandeur naturelle).

On évitera naturellement une perte inutile de gaz par un réglage convenable des pinces de précision (fig. 4) de façon qu'il ne se dégage des bulles dans l'atmosphère qu'à des intervalles éloignés (1).

La dernière branche du robinet à trois voies communique par un tube de caoutchouc vieilli, d'au moins 250 millimètres de long, avec un compte-bulles qui ne fait qu'un avec le tube en U destiné à la purification et au séchage des gaz (fig. 3 et 5).

Comme on le voit sur la figure 5, le tube en U, de 10 millimètres de diamètre extérieur, est fermé à une extrémité ; l'autre branche, obturée par un bouchon rodé, porte un tube latéral qui le relie au compte-bulles dont l'orifice de sortie (des bulles) ne doit pas dépasser un millimètre de diamètre.

Pour remplir cet appareil, on introduit d'abord un petit tampon d'ouate dans le tube latéral de chacune des deux branches (fig. 5), puis on fait tomber par la branche ouverte du

(1) 3 à 5 secondes environ.

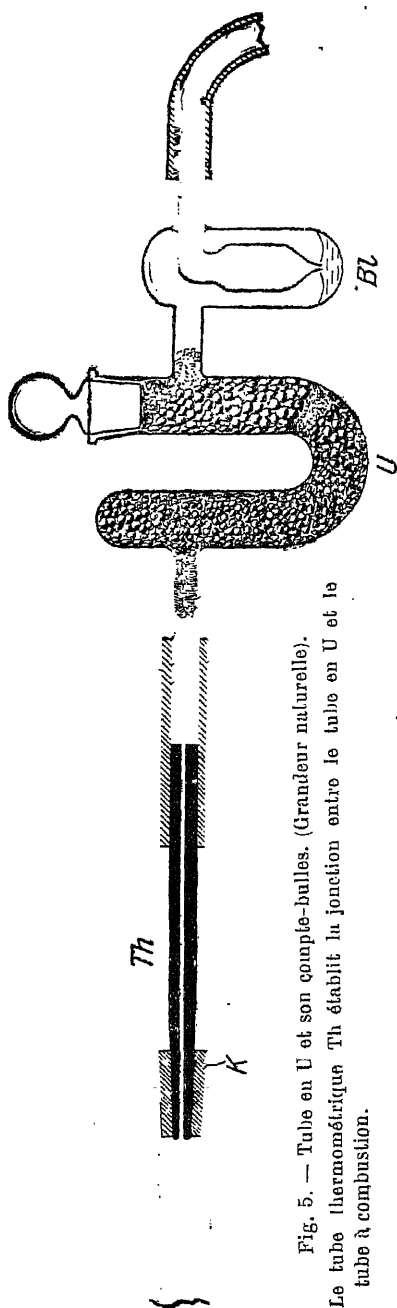



Fig. 5. — Tube en U et son compte-bulles. (Grandeur naturelle).
Le tube thermométrique Th établit la jonction entre le tube en U et le tube à combustion.

chlorure de calcium granulé (1) en quantité suffisante pour remplir environ les deux tiers du tube en U ; on le maintient par un petit tampon d'ouate, on continue le remplissage avec de la chaux sodée en grains (1) jusqu'à la hauteur du tube latéral et on maintient également celle-ci par un tampon d'ouate en veillant à ce qu'aucun grain de chaux sodée ne puisse passer dans le compte-bulles. On chauffe légèrement le bouchon de verre, on l'enduit d'une cire spéciale (2) qui fond à son contact et on l'assujettit dans son rodage. Ensuite, au moyen d'un tube de verre étiré, on introduit goutte à goutte de la potasse à 50 % dans le compte-bulles jusqu'à ce que le niveau atteigne tout juste l'extrémité du tube intérieur ; s'il en est entré un excès, l'enlever en soufflant par l'autre branche du tube en U ; on adapte à l'appareil un fil en forme d'étrier (fig. 3) qui sert à le suspendre au crochet d'un support métallique et l'on fixe enfin le caoutchouc venant du robinet à trois

(1) De la grosseur des grains de millet.

(2) La composition de cette cire est la suivante : 1 partie de cire blanche, quatre parties de colophane. Elle sert également pour la fermeture des appareils d'absorption (voir p. 39).

voies sur le tube latéral, préalablement débarrassé de potasse, du compte-bulles.

Le tube latéral porté par la branche fermée du tube en U est réuni par un raccord de caoutchouc (1) à un tube capillaire Th (fig. 5) de 4 millimètres de diamètre extérieur, de 40 à 50 millimètres de long, dont l'extrémité antérieure, légèrement conique, est introduite puis enfoncée dans le petit bouchon de caoutchouc qui obture le tube à combustion. Pour empêcher ce bouchon de coller aux parois du tube, on l'humecte de temps en temps extérieurement et intérieurement d'une trace de glycérine dont l'excès est enlevé par un nettoyage convenable ; l'expérience a montré que cette manière de faire n'occasionnait aucune erreur à condition de ne pas chauffer ce bouchon inconsidérément.

Primitivement se trouvait entre le robinet à trois voies et chaque régulateur un appareil desséchant volumineux, muni d'un compte-bulles. Ce dispositif fut rejeté dans la suite (fin 1913) d'abord parce que les plus petites fuites provoquées par le robinet à trois voies donnaient lieu à des erreurs (2) et aussi parce que l'on avait tendance à ne pas recharger les appareils desséchants aussi souvent que cela eût été nécessaire pour réaliser une condition sur laquelle nous reviendrons plus tard, c'est-à-dire l'identité complète du chlorure de calcium de ces appareils et de celui des tubes d'absorption.

Lorsqu'on a affaire à des corps de constitution simple et brûlant facilement, on peut se passer de régulateur de pression et relier directement les gazomètres au robinet à trois voies; cette disposition simplifiée que j'ai employée tout d'abord et que j'ai déjà décrite dans une publication antérieure déjà citée s'est montrée, entre les mains de personnes exercées, suffisante dans un grand nombre de cas ; mais pour les corps difficilement combustibles et à forte teneur d'halogène, de soufre et d'azote, l'emploi du régulateur s'impose et garantit un plein succès comme l'ont prouvé de multiples expériences.

Le compte-bulles doit être étalonné, c'est-à-dire que l'on doit déterminer simultanément le volume de gaz passant par minute

(1) Raccord préalablement traité dans le vide par de la vaseline fondue. Voir le chapitre concernant ces raccords.

(2) Ce qui est maintenant évité puisque le tube en U est relié directement au tube à combustion.

dans l'appareil et la fréquence des bulles correspondant à cette vitesse. Cet étalonnage se fait en joignant simplement le bec du tube à combustion au flacon de Mariotte, puis on mesure le volume d'eau qui s'écoule goutte à goutte dans une éprouvette graduée en l'espace de deux à cinq minutes ; pendant ce temps on détermine le nombre de bulles qui passent dans le compte bulles. Si par exemple, la mesure de la quantité d'eau écoulée montre que 4 cm³ de gaz sont passés en une minute, le nombre de bulles étant de 12 en 10 secondes, on peut rapidement déterminer une vitesse quelconque en comptant tout simplement le nombre de bulles qui passent alors en 10 secondes, car une vitesse du gaz de 3 cm³ par minute correspondra à un passage de 9 bulles $\left(12 \times \frac{3}{4}\right)$ en 10 secondes et une vitesse de 5 cm³ à un passage de 15 bulles $\left(12 \times \frac{5}{4}\right)$ en 10 secondes.

CONDITIONS A OBSERVER AVANT LE REMPLISSAGE DU TUBE A COMBUSTION

1° **Tube à Combustion.** — C'est un tube en verre dur d'Iéna de 9 millimètres à 10 mm, 5 de diamètre extérieur et d'au moins 400 millimètres de longueur; il est terminé à une extrémité par un bec de 3 millimètres à 3 mm, 5 de diamètre extérieur, de 20 millimètres de long, obtenu en soudant à l'extrémité du tube à combustion un petit tube de cette dimension (1). Le diamètre intérieur de ce bec ne doit pas être trop étroit afin d'éviter qu'il s'obstrue par condensation de la vapeur d'eau à son extrémité ; celle-ci doit être parfaitement plane et perpendiculaire à son axe, et les bords doivent être arrondis à la flamme; il en est de même pour l'autre extrémité du tube à combustion.

2° **Tresse d'Argent ou Laine d'Argent.** — Elle doit être fine et d'une pureté absolue. Pour plus de sûreté on la chauffera au rouge avant le remplissage du tube à combustion, d'abord dans un courant d'hydrogène pour la réduire, puis dans un courant d'oxygène. On opèrera de même dans le cas de tubes usagés ayant servi à l'analyse de corps renfermant du soufre et des

(1) Ne jamais étirer l'extrémité du tube à combustion.

halogènes, lorsqu'on les remettra en état pour un nouvel emploi.

3° **Amiante.** — On se sert d'amiante pour creuset de Gooch, purifiée, qu'on devra toujours, immédiatement avant usage, chauffer au rouge *très fortement* sur le couvercle d'un creuset de platine, en la retournant très souvent.

4° **Bioxyde de Plomb** (PbO^2). — On emploie du bioxyde de plomb granulé, en grains de la grosseur des grains de millet. Il est possible de le préparer soi-même de la façon suivante, à partir du bioxyde pulvérulent commercial : chauffé d'abord avec de l'acide nitrique concentré dans une capsule au bain-marie, il est ensuite mis à digérer avec de l'eau, puis après repos, lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à disparition de réaction acide et décanté chaque fois ; le résidu est évaporé lentement, et avant qu'il ne soit desséché complètement, découpé avec une spatule affilée en petits cubes que l'on introduit dans un grand flacon à large goulot. En faisant tourner ce flacon à la main, ou plus commodément au moyen d'un tour marchant lentement, ces cubes s'entrechoquent les uns contre les autres, s'arrondissent, et, après tamisage, on obtient d'une part des grains de la grosseur voulue et d'autre part un résidu pulvérulent qui, de nouveau humecté d'eau, peut servir à la préparation d'une nouvelle quantité de bioxyde en grains.

On ne doit jamais se servir, comme on est tenté de le faire pour s'éviter la préparation de bioxyde en grains, de produits dans lesquels le bioxyde de plomb est agglutiné au moyen de corps étrangers et qui se trahissent par une plus grande dureté et une couleur plus foncée des grains. Chaque fois que de tels produits ont été employés, les chiffres obtenus pour le carbone ont été trop élevés.

Il est bon, pour enlever les petites quantités d'acide nitrique que ces grains peuvent encore retenir, de les placer pendant une heure sous une cloche à côté d'ammoniaque, avant de les introduire dans le tube à combustion. On réduit ainsi à quelques heures le temps pendant lequel on devra ultérieurement chauffer ce tube, avant tout emploi, pour éliminer les dernières traces d'acide nitrique.

Ce mode opératoire, longtemps employé, m'a donné satisfaction. Toutefois, en vue de réduire la durée de chauffage préa-

lable d'un tube à combustion nouvellement rempli, j'ai cherché à employer du bioxyde de plomb très divisé (1) ; en effet, la dimension des grains a une importance très considérable : plus les grains sont gros, plus grande est la difficulté d'éliminer totalement l'eau qu'ils retiennent, plus longue est par suite la durée de chauffage préalable du tube à combustion.

Je conseille donc de préparer le bioxyde de plomb en commençant comme je l'ai indiqué plus haut. Après décantation des eaux de lavage, on ajoute, en remuant, de l'amiante pour creuset de Gooch à la boue de bioxyde de plomb ; cette amiante doit être auparavant soigneusement portée au rouge et traitée par l'acide nitrique à l'ébullition. On ajoute l'amiante en quantité telle que le volume total de la masse humide devienne double ou triple. Après complète évaporation à sec, l'amiante obtenue est effilochée au moyen de deux aiguilles appropriées de façon qu'elle soit peu serrée ; introduite dans un tube de petit diamètre, elle ne se sépare pas, même par agitation, en ses deux constituants, malgré l'énorme différence de leur densité.

L'emploi du bioxyde de plomb ainsi déposé sur amiante présente plusieurs avantages :

1° Un tube à combustion nouvellement rempli est prêt pour l'usage après un chauffage de 1 à 2 heures seulement ;

2° Même pour les corps à forte teneur en hydrogène, le passage de 100 cm³ d'air, une fois la combustion effectuée, suffit pour chasser la vapeur d'eau quantitativement dans le tube de chlorure de calcium ;

3° Les variations de température auxquelles il est soumis ont beaucoup moins d'influence que lorsqu'on utilise le bioxyde de plomb granulé.

Nous verrons ultérieurement que l'emploi du bioxyde de plomb déposé sur amiante nécessite une légère modification dans le chargement du tube à combustion.

5° **Oxyde de Cuivre et Chromate de Plomb..** — On emploie comme oxydant un mélange à parties égales — approximativement — d'oxyde de cuivre en fils et de chromate de plomb en grains, de la grosseur des grains de millet ou de chanvre. Ce mélange doit être fortement chauffé au rouge avant le remplissage

(1) Beaucoup plus divisé que dans le procédé indiqué par Kopfer (*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1878, t. XVII, p. 32).

lable d'un tube à combustion nouvellement rempli, j'ai cherché à employer du bioxyde de plomb très divisé (1) ; en effet, la dimension des grains a une importance très considérable : plus les grains sont gros, plus grande est la difficulté d'éliminer totalement l'eau qu'ils retiennent, plus longue est par suite la durée de chauffage préalable du tube à combustion.

Je conseille donc de préparer le bioxyde de plomb en commençant comme je l'ai indiqué plus haut. Après décantation des eaux de lavage, on ajoute, en remuant, de l'amiante pour creuset de Gooch à la boue de bioxyde de plomb ; cette amiante doit être auparavant soigneusement portée au rouge et traitée par l'acide nitrique à l'ébullition. On ajoute l'amiante en quantité telle que le volume total de la masse humide devienne double ou triple. Après complète évaporation à sec, l'amiante obtenue est effilochée au moyen de deux aiguilles appropriées, de façon qu'elle soit peu serrée ; introduite dans un tube de petit diamètre, elle ne se sépare pas, même par agitation, en ses deux constituants, malgré l'énorme différence de leur densité.

L'emploi du bioxyde de plomb ainsi déposé sur amiante présente plusieurs avantages :

1° Un tube à combustion nouvellement rempli est prêt pour l'usage après un chauffage de 1 à 2 heures seulement ;

2° Même pour les corps à forte teneur en hydrogène, le passage de 100 cm³ d'air, une fois la combustion effectuée, suffit pour chasser la vapeur d'eau quantitativement dans le tube de chlorure de calcium ;

3° Les variations de température auxquelles il est soumis ont beaucoup moins d'influence que lorsqu'on utilise le bioxyde de plomb granulé.

Nous verrons ultérieurement que l'emploi du bioxyde de plomb déposé sur amiante nécessite une légère modification dans le chargement du tube à combustion.

5° **Oxyde de Cuivre et Chromate de Plomb..** — On emploie comme oxydant un mélange à parties égales — approximativement — d'oxyde de cuivre en fils et de chromate de plomb en grains, de la grosseur des grains de millet ou de chanvre. Ce mélange doit être fortement chauffé au rouge avant le remplissage.

(1) Beaucoup plus divisé que dans le procédé indiqué par Kopfer (*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1878, t. XVII, p. 32).

Depuis quelque temps je prépare moi-même le chromate de plomb par précipitation d'une solution étendue d'acétate de plomb par le bichromate de potassium ; après épuisement par décantation, le résidu est essoré et séché. On obtient ainsi du chromate de plomb pulvérulent avec lequel on saupoudre de l'oxyde de cuivre en fils porté au rouge vif et que l'on remue pendant l'addition de chromate ; il est nécessaire d'en ajouter une grande quantité pour que chaque fragment d'oxyde de cuivre soit imprégné de chromate fondu. Le chromate de plomb est ainsi très divisé et présente une grande surface ; en outre son emploi ménage beaucoup plus la paroi du tube à combustion que l'emploi du chromate en grains.

LE REMPLISSAGE DU TUBE A COMBUSTION DANS LE DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

Le tube à combustion est tout d'abord lavé plusieurs fois au mélange sulfo-chromique et à l'eau, ensuite à l'eau distillée et à l'alcool, puis séché par chauffage modéré tout en y faisant passer un courant d'air.

Au moyen d'un agitateur très propre de 4 millimètres de diamètre environ et dont l'extrémité est à arête vive, on pousse au fond du tube à combustion, jusqu'au bec, un petit tampon de laine d'argent qui doit occuper une longueur de 10 millimètres environ, et à la suite un tout petit tampon d'amiante (1) que l'on presse avec l'agitateur contre la laine d'argent : une couche de 3 millimètres d'amiante suffit pour empêcher la laine d'argent d'être souillée ultérieurement par l'oxyde de cuivre.

On introduit après du bioxyde de plomb en grains sur une longueur de 20 à 25 millimètres ; comme il reste de la poussière d'oxyde adhérente à la paroi du tube, on devra l'enlever avec un peu d'ouate fixée au bout d'un fil métallique. Puis on fait trois petits tampons d'amiante (1) que l'on enfonce séparément dans le tube et que l'on presse chaque fois avec l'agitateur ; de cette façon, on constitue un **tampon-frein**, d'environ 7 millimètres de long, *dont le but est de provoquer à cet endroit un frottement*

(1) Amiante pour creuset de Gooch, fraîchement portée au rouge.

considérable des gaz de telle sorte que dans le même temps passent toujours des quantités égales de gaz.

Avant d'aller plus loin, il est bon de s'assurer si le degré de tassement est convenable. Pour cela il suffit de relier le tube à combustion au tube en U et d'observer si, pour une pression de 50 à 70 millimètres dans le régulateur, un volume de 3 à 5 cm³ de gaz peut passer en une minute (1).

A la suite du tampon-frein, on introduit successivement :

de la laine d'argent, peu serrée, sur une longueur de 30 millimètres ;
un petit tampon d'amiante pas trop serrée, comme séparation ;
le mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, sur une longueur de 130 millimètres environ (2) ;
un nouveau tampon d'amiante pour le maintenir ;
une dernière couche de laine d'argent de 25 à 30 millimètres.

Dans le cas où l'on fait usage de bioxyde de plomb déposé sur amiante, il est nécessaire de modifier légèrement le mode de remplissage afin de préserver cette amiante — qui doit être peu serrée — d'un tassement trop prononcé qui lui enlèverait une grande partie de ses avantages. On commence donc par introduire le tampon-frein (3) qui se trouve ainsi placé directement contre le bec du tube à combustion ; à la suite on dispose sur une longueur de 20 à 25 millimètres l'amiante servant de support au bioxyde de plomb. Après avoir essuyé la paroi du tube, on introduit un petit tampon d'amiante, puis la couche de 30 millimètres d'argent, et le remplissage se poursuit comme d'habitude.

Pour finir de préparer le tube pour la combustion, on l'entoure à la hauteur de la seconde couche d'argent, d'une bande de papier d'amiante avec laquelle on l'assujettit dans la grenade et qui a l'avantage d'empêcher la circulation de courants d'air à l'intérieur de celle-ci, ce qui provoquerait des variations de température.

La partie du tube extérieure à la grenade repose sur la grille

(1) Si le compte-bulles est étalonné, s'assurer simplement que le nombre correspondant de bulles est atteint.

(2) Essuyer la paroi intérieure du tube si des particules du mélange y adhèrent.

(3) De la façon déjà indiquée ; vérifier, avant de continuer le remplissage, son degré de tassement.

à combustion, dont l'extrémité voisine de la grenade ne doit pas être distante de plus de 1 centimètre de celle-ci.

On fait glisser le long du tube à combustion deux tortillons de toile métallique (1) le serrant modérément et ayant respectivement 180 millimètres et 40 millimètres de long ; on place le premier à la hauteur de la partie du chargement qui sera chauffée par la rampe et qui commence à la seconde couche d'argent, le deuxième au milieu de la partie vide du tube.

On ferme le tube à combustion avec un bouchon de caoutchouc à peine conique, bien ajusté, que l'on humecte avec une toute petite quantité de glycérine, et l'on établit la jonction avec le régulateur et les gazomètres en enfonçant dans ce bouchon le tube capillaire Th (fig. 3 et 5) fixé au tube en U.

On chauffe alors le tube à combustion au rouge sombre pendant quelques heures en y faisant passer très lentement et alternativement de l'oxygène et de l'air.

Il est bon de faire d'abord une expérience à blanc afin d'être certain de travailler dans de bonnes conditions.

Un tube à combustion ainsi préparé peut servir à 200 ou 300 analyses si l'on prend soin de ne pas le chauffer d'une manière excessive et à condition de ne jamais chauffer la couche de bioxyde de plomb à plus de 180°. Dans le cas pourtant où l'on aurait fait une dizaine ou une vingtaine d'analyses de corps à forte teneur en halogène ou en soufre, il sera prudent de remplacer la dernière couche d'argent, c'est-à-dire celle voisine de la nacelle.

Le mode de remplissage du tube à combustion paraîtra peut-être un peu compliqué, mais c'est celui qu'une longue suite de recherches permet de conseiller.

Il est évident que pour les corps dans la constitution desquels n'entrent que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, il suffit d'un tube à combustion contenant de l'oxyde de cuivre, du chromate de plomb et, de plus, de la mousse de platine servant de catalyseur.

Pour les corps qui contiennent de l'azote, nous n'avons à notre disposition que deux moyens pour retenir les oxydes supérieurs de l'azote qui viendraient augmenter le poids du tube de chaux sodée : soit le cuivre métallique chauffé au rouge, soit le bioxyde de plomb.

(1) De fer.

Remarquons de suite que l'emploi du cuivre dans ce microdosage du carbone et de l'hydrogène par combustion des substances organiques dans un courant d'oxygène, présente encore plus de difficultés qu'en macroanalyse, car l'excès d'oxygène serait suffisant pour oxyder superficiellement le cuivre métallique. Il ne restait donc que le bioxyde de plomb pour arrêter d'une façon certaine ces oxydes d'azote, l'argent métallique étant également impropre à cet usage (1). Le fait que différents expérimentateurs ont obtenu de bons résultats en employant une spirale d'argent n'est pas en contradiction avec ce qui précède lorsqu'il ne s'agit que de dérivés aminés ou iminés, ou même de composés semblables, car ceux-ci ne donnent par combustion que de l'azote élémentaire et quelquefois du protoxyde d'azote, mais peu ou pas d'oxydes supérieurs. Par contre, la combustion des dérivés nitrés, et très probablement aussi des dérivés nitrosés et des azoxyques, provoque une mise en liberté d'oxydes d'azote et c'est pourquoi, seuls, de tels corps peuvent entrer en ligne de compte dans l'examen de cette question.

Pour les substances organiques renfermant en outre des halogènes et du soufre, le bioxyde de plomb, étant donnée la vitesse du courant gazeux, ne suffit plus dans tous les cas, surtout une fois qu'il renferme un peu de nitrate de plomb.

Le meilleur absorbant des halogènes est l'argent métallique, et pour retenir les oxydes du soufre on utilise le chromate de plomb. En employant ces deux corps, le bioxyde de plomb n'aura plus à remplir que son véritable rôle : l'absorption des oxydes supérieurs de l'azote ; et ce rôle, il le remplit parfaitement. D'autre part, la possibilité de remplacer après quelque temps la dernière couche d'argent, c'est-à-dire celle qui s'use la plus vite, permet d'augmenter la durée de la charge qui reste ainsi pleinement efficace.

Ayant pu me procurer quelques grammes de 1-3-4 trichlorodinitrobenzène, j'ai contrôlé le mode de remplissage du tube à combustion proposé par M. Dubsky (2) ; je ne me suis écarté de ses prescriptions (3) qu'en ajoutant une deuxième charge d'argent directement en avant de la nacelle et en remplaçant l'oxyde de cuivre par un mélange de celui-ci avec du chromate de

(1) EMICH, *Monatshefte für Chemie*, n° 13, 1892, p. 79-83.

(2) *Cöthener Chemiker Zeitung*, 4 mars 1916.

(3) La charge du tube à combustion est constituée par une spirale d'argent et une couche d'oxydant : oxyde de cuivre *ou* chromate de plomb.

plomb ; un tampon d'amiante était en outre placé entre la première charge d'argent et le mélange oxydant. Pour être dans les conditions les plus favorables, j'ai placé le régulateur de façon à avoir une vitesse de 3 cm³ à la minute. Malgré le non-usage de la bouteille de Mariotte, tous les chiffres obtenus furent trop élevés :

Trouvé :		Théorie ($C^6HCl^3N^2O^4$) :
H. 1,30 %	1,40 %	H. 0,37 %
C. 29,79 %	29,93 %	C. 26,53 %

M. Dubsky a eu l'amabilité d'analyser le même composé, également pur comme l'indique son point de fusion, en employan seulement une spirale d'argent et, comme oxydant, de l'oxyde de cuivre *ou* du chromate de plomb. Il n'employait évidemment ni tampon-frein, ni régulateur de pression.

Voici ses chiffres :

Trouvé :			Théorie ($C^6HCl^3N^2O^4$) :
H. 1,17 %	1,66 %	1,36 %	H. 0,37 %
C. 28,54 %	29,86 %	30,68 %	C. 26,53 %

On voit que les chiffres obtenus par M. Dubsky s'écartent encore plus de la théorie que ceux que j'avais moi-même obtenus en opérant comme je viens de le dire. L'explication en est facile : d'une part le tampon-frein qui régularise le courant gazeux, d'autre part le régulateur de pression qui établit une vitesse du gaz bien définie et ne pouvant jamais augmenter, permettent d'améliorer l'analyse et l'on ne doit pas renoncer à leur emploi, surtout dans le cas des corps renfermant du soufre et des halogènes.

Ces résultats confirment ce qu'Emich avait déjà montré depuis longtemps : *que l'argent, fortement chauffé, ne décompose pas les oxydes supérieurs de l'azote ;* et cependant la notion contraire, erronée, s'est malheureusement propagée, comme la crainte d'employer le bioxyde de plomb dans l'analyse élémentaire organique.

Remarquons pour finir que le trichlorodinitrobenzène a été analysé d'après mes indications par la plupart des personnes venues travailler à mon laboratoire (1) et que sa combustion

(1) N. d. T. — Voici un exemple d'une analyse faite d'après la méthode du Prof. PREGL par M. CORNUBERT (*Les Méthodes de la Chimie organique*, tome I, p. 468) :

Trichlorodinitrobenzène. — Poids employé : 4 mg, 707.

Trouvé :		Théorie :	
H : 0,70 0/0	C : 26,71 0/0	H : 0,37 0/0	C : 26, 53 0/0

s'est toujours effectuée sans la moindre difficulté en donnant des chiffres corrects.

D'après ce qui précède il ne faudrait pas croire que le mode de remplissage simplifié, proposé par M. Dubsky, ne convient dans aucun cas. Au contraire, comme j'ai pu m'en rendre compte, il permet d'obtenir, surtout si l'on utilise le chromate de plomb, de bons résultats avec les corps dont l'azote ne donne pas lieu à formation d'oxydes supérieurs ; il en est de même pour les corps qui renferment du soufre et des halogènes si l'on rétablit le tampon-frein — malheureusement supprimé par M. Dubsky — qui garantit une durée suffisante de contact des particules de vapeur avec la charge intérieure du tube.

Si l'on a affaire uniquement à des corps exempts d'azote ou en renfermant peu, on peut se dispenser d'employer le bioxyde de plomb, mais en conservant évidemment le tampon-frein et les autres parties du chargement. On a ainsi la possibilité de porter au rouge la partie avant du tube à combustion et d'avoir de suite à sa disposition un tube utilisable qui peut servir également pour l'analyse des substances n'ayant pas une trop forte teneur en soufre et en halogènes.

Dubský dût reconnaître finalement ce qui précède (1) devant les résultats des expériences que j'avais provoquées et dont j'ai parlé plus haut. Il revint alors à l'emploi du bioxyde de plomb qu'il présenta comme une innovation, suivant l'expression même de A. Schoeller. Examinant les différentes tentatives de modifications qui ont vu le jour avec le temps, ce dernier auteur, dont les travaux ont été effectués tout à fait indépendamment de moi, s'exprime ainsi (2) :

« Comme Pregl l'a remarqué en y insistant, des résultats d'une exactitude rigoureuse ne peuvent être obtenus que si la quantité de matière employée ne dépasse pas 5 mg. et cette condition est encore plus nécessaire lorsqu'il s'agit de corps difficilement combustibles. Le débutant a toujours une certaine tendance à commettre l'erreur d'augmenter la quantité de matière, croyant par là faciliter son travail. Or si la balance est utilisée convenablement — étant entendu que la *propreté* la plus stricte est indispensable — les erreurs ne proviennent pas des pesées : elles

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1917, t. L, p. 1711.
(2) A. Schoeller, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 34e année, 22 nov. 1921, n° 93, p. 582 et suivantes.

sont dues principalement à une combustion incomplète, cette cause d'erreur, pour un tube d'aussi petit diamètre, augmentant considérablement lorsque s'accroît la quantité de substance initiale. Les degrés de siccité du chlorure de calcium et d'humidité de la chaux sodée doivent être suffisants pour leur conserver leur efficacité; aussi doit-on remplacer la chaux sodée avant chaque *série* de combustions. La charge suffit pour six analyses, celle du tube à chlorure de calcium pour une vingtaine. On renouvellera simultanément le chlorure de calcium des deux tubes d'absorption et celui du tube en U. Dans ces conditions, on obtient encore de bons résultats en partant de 2 mg. de matière seulement.

La méthode dite simplifiée de J. V. Dubsky, méthode semi-microanalytique, se caractérise principalement par l'emploi l'une plus grande quantité de matière : 5 à 15 mg. et par la suppression du tampon-frein, du régulateur et du flacon de Mariotte. Tout d'abord le bioxyde de plomb et la grenade n'étaient pas utilisés, mais ils le furent ensuite et leur emploi présenté comme une innovation technique. Que l'accroissement de la quantité de matière constitue un avantage, cela me paraît très douteux étant donné les considérations précédentes; en tout cas la suppression du tampon-frein et du régulateur est certainement une faute, quoique le travail paraisse s'en trouver grandement facilité. L'emploi du tampon-frein exclut toute possibilité d'une rentrée d'air à l'intérieur du tube à combustion dans lequel les gaz se trouvent sous une pression d'environ 100 millimètres d'eau; Dubsky a, du reste, examiné en détail cette éventualité et les moyens de l'éviter. Lorsqu'on utilise le tampon-frein, si la fermeture à l'entrée du tube n'est pas rigoureusement étanche, il peut tout au plus s'échapper un peu d'oxygène; par conséquent l'emploi d'un bouchon de caoutchouc ne peut provoquer la moindre erreur, à condition qu'il ne soit ni trop chauffé, ni trop fortement glycériné; un rodage à cette place est donc absolument superflu. S'il se produisait un retour en arrière des vapeurs émises par la substance, l'analyse serait forcément perdue. Or ce phénomène est empêché de façon sûre par le régulateur de pression dont l'emploi rend perceptible tout dégagement trop brusque de vapeur puisque celui-ci se traduit immédiatement par une diminution de la fréquence des bulles. Il est certain que des résultats acceptables peuvent être obtenus au moyen du dispositif de Dubsky, mais par contre il me paraît

très contestable que le travail soit réellement plus simple et plus facile qu'en suivant la méthode de Pregl ».

LA GRENADE ET LA GRILLE A COMBUSTION

Nous venons de voir que le bioxyde de plomb est tout indiqué pour retenir les oxydes supérieurs de l'azote, particulièrement lorsqu'il y a présence simultanée de soufre et d'halogène à côté d'azote. Toutefois, son emploi exige quelques précautions. En effet, il a la propriété de retenir l'eau avec ténacité, mais il en retient d'autant moins que la température est plus élevée, et pour une même température cette quantité d'eau reste constante.

Par conséquent, si l'on veut obtenir pour l'hydrogène des chiffres exacts, *il est nécessaire de maintenir le bioxyde de plomb à une température constante* non seulement pendant la combustion, mais même auparavant *pendant le chauffage du tube.*

Pour réaliser cette condition, nous avons tout d'abord employé une masse de cuivre cylindrique, appelée « grenade » à cause de sa forme et présentant un canal central dans lequel s'engage la partie avant du tube à combustion ; un thermomètre qui s'adapte à la partie supérieure permet de suivre la température que l'on règle au moyen d'un microbrûleur et que l'on établit en principe à 180°.

Pour assurer un réglage plus parfait de la température nous avons ensuite employé une grenade creuse (fig. 6 Gr) contenant un liquide à point d'ébullition élevé et maintenu en ébullition : soit du pétrole fractionné, bouillant entre 190 et 220°, soit de préférence du cymène, qui permet d'obtenir une température constante de 176° et présente divers avantages sur le pétrole.

Cette grenade (fig. 6) est un cylindre creux de 65 millimètres de long et de 30 millimètres de diamètre extérieur, traversé suivant son axe par un canal de 11 millimètres de diamètre. A la partie supérieure est fixé un tube vertical servant de réfrigérant à air. De plus, un logement de 3 millimètres de diamètre, parallèle à l'axe et situé au-dessous de lui, permet de faire coulisser une tige de cuivre terminée par un étrier, qui, placé comme l'indique le dessin, échauffe l'extrémité du tube de chlorure de calcium à la hauteur des étranglements et y empêche ainsi

Fig. 6 — Le tube à combustion en place au cours de l'analyse (1/3 Grandeur naturelle).

Ch, tube de chlorure de calcium; KB, étrier de cuivre; Gr, grenade creuse; LB, rampe à gaz; BB, brûleur mobile; As, rondelles de papier d'amiante; as, bande de papier d'amiante enroulée autour du tube à combustion; T, tunnel en toile de fer à grosses mailles; R, gouttières sur lesquelles repose le tunnel; Ek et El, tortillons en toile de fer à mailles serrées

toute condensation de vapeur d'eau. Les figures 3 et 6 montrent l'ensemble du dispositif.

Tout dernièrement, nous avons employé une grenade en aluminium massif qui nous a donné entière satisfaction, résultat dû évidemment à l'emploi du bioxyde de plomb déposé sur amiante.

A cause du prix élevé du cymène, nous avons eu de nouveau recours au pétrole ; celui-ci doit être convenablement purifié. A cet effet, on traite du pétrole ordinaire, à 3 ou 4 reprises, par le cinquième de son volume d'acide sulfurique concentré dans une ampoule à décantation. Après agitation et décantation successives, on l'épuise d'abord à l'eau, puis avec de la lessive de soude ; ce lavage terminé, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le soumet à une distillation fractionnée : on recueille la portion qui passe entre 170 et 200°. Le pétrole ainsi purifié se colore à peine après plusieurs semaines d'emploi.

Le Dr Zima utilise dans le même but du phénol qu'il protège de l'humidité au moyen d'un tube à chlorure de calcium adapté à l'extrémité du réfrigérant.

On a soin, comme nous l'avons vu, d'entourer le tube à combustion à sa sortie de la grenade d'une bande de papier d'amiante de 10 millimètres de large, de façon à empêcher toute circulation d'air qui provoquerait des variations de température. Enfin on engage dans le bec du tube à combustion quelques rondelles de papier d'amiante qui préserveront le raccord de caoutchouc voisin d'un échauffement exagéré.

Ceci fait, on placera la grenade dans une position telle que la partie extérieure du tube à combustion vienne reposer horizontalement sur les deux encoches situées aux extrémités de la grille ; laisser un espace de 10 millimètres au plus entre la grenade et la grille.

La grille à combustion a 300 millimètres de long ; deux gouttières R, parallèles, supportent le tunnel T en grosse toile de fer, de 180 millimètres de long, qui permet de chauffer d'une façon parfaitement uniforme la partie du tube contenant le chargement. Un deuxième tunnel semblable, mais plus court (50 mm.), placé au-dessus du brûleur mobile et que l'on déplacera avec lui, rendra de bons services pour les corps difficilement combustibles.

Le tortillon (1) en petite toile de fer à mailles serrées pro-

(1) de 180 mm. de long.

tège la partie du tube chauffée par la rampe du contact direct de la flamme et évite les déformations du tube. Dans le même but, on peut également se servir d'une plaque de tôle rectangulaire, de 20 millimètres de large, pliée à angle droit suivant son grand axe; on y fait à chaque bout les incisions nécessaires pour que les bords d'une des extrémité s'appliquent sur l'encoche du montant de la grille situé du côté de la rampe, les bords de l'autre extrémité venant reposer sur les gouttières de la grille. Cette plaque, longue de 180 millimètres, est recouverte de papier d'amiante humide; après séchage de celui-ci, elle servira d'appui à toute la partie du tube chauffée par la rampe.

La rampe, construite d'après nos indications, est représentée sur les figures 3 et 6; elle permet un très bon réglage de la flamme dont la hauteur est uniforme (1).

L'ensemble de l'appareillage nécessaire au dosage du carbone et de l'hydrogène est disposé sur une table de travail quelconque que l'on recouvre de plaques d'amiante pour la protéger de la chaleur. Le dosage peut être fait dans la salle même de la balance si la table sur laquelle on effectue la combustion est placée contre le mur faisant face à la balance. On doit s'interdire de placer ces appareils auprès de la balance, car celle-ci, sous l'action de la chaleur, serait soumise à des variations continuelles du zéro; de même on ne doit pas effectuer la combustion dans une pièce trop éloignée de la salle de la balance pour que les appareils d'absorption ne soient pas exposés pendant leur transport à de trop grandes variations de température.

LES APPAREILS D'ABSORPTION

Mes premiers travaux m'avaient montré que l'emploi d'avant-chambres placées à chaque extrémité de la charge absorbante, entre des étranglements capillaires, permettait d'obtenir des tubes à poids constant.

En 1912 j'avais modifié une première fois ces appareils d'absorption en leur donnant une forme plus commode et plus maniable (fig. 7) : à chaque extrémité se trouvait une avant-chambre séparée du chargement par une cloison percée en son centre

(1) Des tentatives ont été faites pour réaliser un mode de chauffage électrique, mais je n'ai personnellement tenté aucun essai dans cette voie.

d'une ouverture capillaire ; au fond de cette avant-chambre était soudé un tube de petit diamètre présentant deux étranglements également capillaires, de façon à diminuer par autant de chutes successives la diffusion de l'humidité extérieure.

Le tube à eau renfermait uniquement du chlorure de calcium maintenu entre deux petits tampons d'ouate. Le tube à acide carbonique, légèrement plus long, contenait à une de ses extrémités, sur une longueur de 30 millimètres, du chlorure de calcium en grains (1) maintenu également entre deux petits tampons d'ouate ; à la suite un espace libre d'environ 15 millimètres, puis, jusqu'à l'autre extrémité, du coton de verre peu serré (fig. 7) imbibé d'une solution de potasse à 50 0/0. Après deux usages, on régénérait le tube en y aspirant de la potasse dont on rejetait l'excès en soufflant dans celui-ci ; il fallait ensuite rincer l'avant-chambre souillée de potasse en y aspirant plusieurs fois de l'eau, et enfin la sécher, ce qui était parfois difficile, en tous cas compliqué et peu pratique. Un autre inconvénient de ces appareils tenait à la nécessité d'éliminer l'eau absorbée par le chlorure de calcium après un usage répété ; pour cela on les chauffait dans le bloc à régénération (2) sous pression réduite.

Fig. 7. — Tube à potasse ancien modèle (Grandeur naturelle).

Ces appareils exigeaient, avant emploi, trop de précautions et la nécessité s'imposait de les modifier. Le coton de verre du tube à acide carbonique fut remplacé par de la chaux sodée humide, mais alors, après 4 ou 5 usages, il fallait couper le tube, le remplir de nouveau, puis le resouder.

Enfin, en octobre 1913, la forme définitive était adoptée et l'adjonction d'un bouchon rodé allait permettre dès lors un remplissage facile par simple enlèvement de celui-ci.

Appareils d'absorption actuels (fig. 8). — Ils sont constitués par un tube de verre, de 8 à 10 millimètres de diamètre extérieur, à une extrémité duquel se

(1) De la grosseur des grains de millet.
(2) Décrit plus loin (fig. 15).

trouve une avant-chambre d'une longueur de 10 à 12 millimètres, terminée par un tube de petit diamètre présentant deux étranglements capillaires de 0,1 à 0,2 mm. au plus. L'autre extrémité du tube est fermée par un bouchon rodé de 10 à 12 millimètres de long terminé également par un tube de petit diamètre portant les mêmes étranglements capillaires ; le bouchon est creux et forme avant-chambre. Chacune de celles-ci communique avec l'intérieur du tube par une petite ouverture de 0,2 à 0,3 millimètre. La longueur de la partie à remplir est de 80 millimètres. Les tubes à chlorure de calcium et à chaux sodée peuvent être identiques, mais il est préférable de porter cette longueur à 120 millimètres pour le tube à chaux sodée, ce qui permet de faire un plus grand nombre d'analyses (au moins 4) avant d'être obligé de le remplir à nouveau.

Si les étranglements des petits tubes extrêmes étaient trop larges, un simple ramollissement à la flamme du microbrûleur permettrait de leur donner la dimension convenable ; s'ils étaient trop étroits, ce qui serait très nuisible notamment pour ceux du tube de chlorure de calcium situés du côté du tube à combustion, il suffirait, après avoir obturé une extrémité, de les chauffer comme il vient d'être dit et de souffler par l'autre avec précaution par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc.

J'avais eu d'abord l'idée de donner à ces appareils une forme légèrement renflée dans le but d'augmenter la quantité de chaux sodée, mais je l'ai abandonnée depuis, car la durée de refroidissement nécessaire à l'obtention d'un poids constant est au plus de 15 minutes lorsque leur forme est rigoureusement cylindrique.

L'étanchéité du rodage est assurée par l'emploi d'une cire spéciale (obtenue en chauffant jusqu'à fusion un mélange de 1 partie de cire blanche et de 4 parties de colophane) (1) dont on enduit le bouchon légèrement chauffé ; celui-ci est mis en place et,

Fig. 8. — Tube d'absorption actuel avec bouchon rodé (Grandeur naturelle).

(1) Cette cire fond vers 50°.

après refroidissement, on enlève l'excès de cire, d'abord mécaniquement, puis totalement en l'essuyant avec un linge imprégné de benzine. Il est évident que le sens dans lequel on placera le tube à chlorure de calcium au moment de la combustion n'est pas indifférent, le bouchon rodé devant se trouver à l'extrémité la plus éloignée du bec chaud du tube à combustion. C'est pourquoi on remplira ce tube de la façon suivante :

Remplissage du tube de chlorure de calcium. — On introduit d'abord un petit tampon d'ouate qui empêchera le chlorure de calcium de se réduire en poussière, puis du chlorure de calcium, en grains de la grosseur des grains de millet, sur une longueur de 10 à 15 millimètres, de nouveau un petit tampon d'ouate à peine serrée, et on poursuit le remplissage avec ce même chlorure de calcium jusqu'au-dessous du bouchon ; on termine par un tampon d'ouate et on fixe le bouchon comme il vient d'être dit. Le petit tampon d'ouate intermédiaire évite lorsque le tube a déjà servi plusieurs fois un déplacement brusque du chlorure liquéfié (1).

Le tube est ensuite rempli d'acide carbonique, que l'on fait passer dans le sens dans lequel passeront les gaz ultérieurement (2) ; on le laisse sous pression pendant 10 minutes environ, après quoi on enlève le gaz carbonique par un courant d'air (toujours dans le même sens) en se servant de préférence de la bouteille de Mariotte qui permet de mesurer facilement le volume d'air aspiré par la quantité d'eau écoulée (environ 100 cm^3).

Des tubes ainsi préparés peuvent servir au moins 50 fois si on les emploie quotidiennement d'une façon continue. Si on ne les emploie que de temps à autre, on les utilisera jusqu'à ce que leur poids ait augmenté de 100 milligrammes environ.

Remplissage du tube de chaux sodée. — On commence par introduire une couche d'ouate bien serrée de 5 millimètres environ

(1) Dans le même but on peut remplacer les grains de chlorure de calcium placés entre les deux premiers tampons d'ouate par deux ou trois grains plus gros, ce qui évite l'emploi du tampon d'ouate intermédiaire.

(2) Le plus simple est de porter le tube à la suite du tube à combustion dont on se sert dans le dosage de l'azote (Micro-Dumas) et qui reste constamment sous pression de gaz carbonique ; on fait entrer le gaz par l'extrémité du tube à chlorure de calcium qui ne porte pas de bouchon.

sur laquelle on place sur une longueur de 30 millimètres du chlorure de calcium en grains (grosseur des grains de millet) qu'on sépare de la couche qui va suivre par un petit tampon d'ouate. On remplit alors le reste du tube avec de la chaux sodée en grains (grosseur des grains de millet) qu'on maintient par un petit tampon de coton de verre humide, et on fixe le rodage comme précédemment.

Il est indispensable pour que l'absorption de l'acide carbonique soit totale que la chaux sodée soit légèrement humide, pas trop cependant afin d'éviter que les grains ne s'agglomèrent. On devra donc en prendre une certaine quantité, la placer en couche peu profonde dans une capsule, l'asperger d'eau uniformément et la conserver dans un flacon bien bouché qui servira de réserve.

Le tube une fois rempli, on le relie à la bouteille de Mariotte et on y fait passer comme dans le cas du tube de chlorure de calcium 100 cm^3 d'air ; pendant ce temps on introduira, si cela est nécessaire, une gouttelette d'eau (1) à l'intérieur du bouchon en chauffant légèrement le petit tube qui le porte.

Les appareils d'absorption sont munis à chaque extrémité d'un capuchon (2) et placés près de la balance sur un petit support métallique (3) sur lequel ils ne doivent reposer que par 2 points ; ils restent là à demeure.

Ces appareils présentent une série de particularités qui doivent être examinées en détail. Avant chaque pesée, ils doivent être essuyés soigneusement et de tous côtés, d'abord avec une flanelle humide, puis avec 2 peaux de chamois, jusqu'à ce qu'on ait l'impression d'un glissement facile ; on opère en faisant tourner le tube et lui imprimant en même temps un mouvement de translation du milieu vers les extrémités (4). Avec un peu d'habitude, on parvient à reconnaître les moindres traces (quelques centièmes de milligramme) de saleté adhérant au tube. Un frottement excessif peut provoquer une erreur sur laquelle nous reviendrons. C'est pourquoi on ne les essuie d'une façon énergique qu'avant l'analyse ; de plus, on ne doit les toucher qu'avec des mains très propres et le moins souvent

(1) L'explication en sera donnée plus loin.
(2) Raccord de caoutchouc dans lequel on engage un bout d'agitateur.
(3) En fil de fer par exemple.
(4) Jamais en sens inverse.

possible au cours de l'analyse; la combustion terminée, on les essuie comme il a été dit, mais rapidement et en n'exerçant qu'une légère pression.

Chaque fois qu'on essuie ou qu'on touche un appareil d'absorption, il éprouve une diminution sensible de poids due principalement à l'échauffement de sa surface. Par suite, aussitôt après, l'appareil augmente de poids pendant le refroidissement consécutif; cet accroissement est très considérable dans les 5 premières minutes (0 mg, 1 et quelquefois plus); entre la 5e et la 10e il n'est plus que de quelques centièmes de milligramme et au bout de 15 minutes il atteint une valeur qui, une demi-heure après, est encore inchangée si l'appareil a été convenablement rempli et les conditions relatives à la pesée observées. Il est évident qu'on ne doit plus toucher aux appareils d'absorption une fois qu'ils ont été nettoyés, et cela jusqu'à ce qu'ils aient été pesés; pour les transporter et les poser sur les crochets du plateau de gauche de la balance, on se sert d'une petite fourchette en fil d'aluminium (fig. 9).

Fig. 9 — Fourche servant pour le transport des tubes d'absorption (Grandeur naturelle).

Il avait été remarqué que dans quelques cas, très rares il est vrai, le tube avait son poids maximum aussitôt après le nettoyage, puis à partir de ce moment devenait de plus en plus léger. Une recherche, faite (1) à l'occasion d'un cas semblable, a permis d'arriver à la conclusion que par suite du trop grand degré de sécheresse des peaux de chamois qui avaient servi à nettoyer le tube, des charges électrostatiques s'étaient développées à la surface du verre et étaient la cause de ce phénomène. Il suffit pour empêcher totalement leur apparition de conserver les peaux de chamois sous une cloche dans laquelle on introduit de temps à autre la flanelle humide, qu'on y laisse une heure.

(1) En collaboration avec le professeur BRUNNER.

Nous avons vu que ces appareils d'absorption atteignaient un poids constant au bout de 10 à 15 minutes après essuyage, mais il est encore indispensable qu'ils possèdent la propriété de conserver ce poids après le nettoyage consécutif à une expérience à blanc et toutes les manipulations de ces tubes qu'elle comporte. Et ceci n'a lieu que si la salle où se fait la pesée est à une température égale ou supérieure à celle de l'endroit où s'effectue la combustion.

Si on portait en effet les appareils dans une pièce plus froide, la contraction de l'air à l'intérieur de ces tubes pendant le refroidissement serait suffisante pour permettre à des quantités appréciables de vapeur d'eau de pénétrer jusqu'à la couche absorbante malgré la protection des avant-chambres, et l'on trouverait des accroissements de poids de 0 mg, 03 à 0 mg, 04 et même plus.

Pour le tube de chlorure de calcium cette erreur n'a pas une importance énorme car, seul, le neuvième de l'accroissement de poids serait compté comme hydrogène. Il en est tout autrement pour le tube de chaux sodée. C'est pourquoi on le protège contre toute augmentation de chaleur, et cela du commencement à la fin de la combustion, en l'entourant d'un morceau de flanelle (1) imbibée d'eau froide servant de réfrigérant. Une erreur semblable, provoquée par introduction d'air humide dans les appareils, aurait lieu si on les essuyait trop énergiquement, car l'échauffement produit par le frottement a pour effet de faire sortir une certaine quantité d'air sec qui est remplacée pendant le refroidissement par l'air humide de la salle.

Certains jours d'été, lorsque le temps est lourd, on peut observer que le tube de chaux sodée augmente de poids constamment, d'une façon sensible : environ 0 mg, 02 et quelquefois plus par heure. On fait disparaître totalement ce phénomène en ayant soin, aussitôt après le remplissage de ce tube, pendant l'aspiration d'air, de faire pénétrer une petite gouttelette d'eau dans l'avant-chambre formée par le bouchon ; on chasse ensuite les dernières traces d'humidité restées dans les étranglements capillaires par un léger chauffage de ceux-ci. De tels tubes se sont montrés d'un poids rigoureusement constant, même pendant les journées les plus chaudes de l'été, car la petite goutte d'eau placée dans l'intérieur du bouchon laisse évaporer vers

(1) Enroulée de façon à avoir double épaisseur.

l'extérieur approximativement autant d'humidité qu'il en entre dans le même temps par l'autre extrémité.

Un autre phénomène est aussi à mentionner : nous avons remarqué régulièrement pendant un certain temps, qu'après avoir été placés sur leur support et après être complètement refroidis, les appareils d'absorption, une fois à l'intérieur de la balance, diminuaient sensiblement de poids, de 0 mg, 01 à 0 mg, 02, pendant les deux premières minutes, puis se maintenaient à poids constant. Ceci s'explique par ce fait que ces appareils se trouvaient pendant la durée de leur refroidissement juste au-dessus d'une plaque de marbre, généralement plus froide que l'intérieur de la cage de la balance ; en effet ce phénomène ne se produit plus quand le support des appareils d'absorption repose non pas directement sur le marbre, mais sur un corps mauvais conducteur de la chaleur, tel un cahier épais ou une plaque d'amiante.

Pour finir, signalons encore une particularité qui, bien des fois, est la cause de défectuosités dans les jonctions des appareils entre eux et avec le tube à combustion : je veux parler des dimensions inégales des extrémités des tubes de verre à réunir. Dans ces appareils, ce diamètre est de 3 mm à 3 mm, 5. *La différence de diamètre entre 2 tubes à réunir ne doit jamais dépasser 0 mm, 5* de façon à empêcher tout espace nuisible entre deux tubes de verre et le caoutchouc qui les entoure.

Fig. 10. — Tube d'absorption de Blumer (Grandeur naturelle).

C'est pour remplir cette condition que le tube à combustion s'obtient, non pas en étirant simplement un tube de 10 millimètres de diamètre, mais en soudant sur celui-ci un petit tube en verre d'Iéna de 3 millimètres à 3 mm, 5 de diamètre extérieur.

Il existe également des appareils d'absorption à deux robinets construits par F. Blumer (fig. 10). Ils sont constitués par un tube en verre mince, d'environ 135 millimètres de long, renfermant la charge ; à chaque extrémité se trouve un rodage portant un robinet, d'au moins 1 millimètre de voie, qui permet de mettre ou non en communication l'intérieur du tube avec l'extérieur, par l'intermédiaire d'un tube de petit diamètre ne portant aucun étranglement capillaire, mais disposé perpendiculairement à l'axe de l'appareil ; les deux tubes

extrêmes sont en direction opposée. Ce modèle d'appareil d'absorption permet d'obtenir une fermeture étanche préservant la charge de toute introduction d'air extérieur et doit posséder *de ce fait* à un haut degré la propriété d'être à poids constant. Mais les deux robinets sont malheureusement difficiles à nettoyer et à essuyer ; pour s'en convaincre, il suffit de tourner à plusieurs reprises les robinets et d'essayer le tube consécutivement chaque fois : on constate alors que le poids primitif ne se reproduit qu'avec une erreur de 0,02 à 0,05 milligramme Quelles en sont les causes ? D'une part le fait de serrer plus ou moins les robinets au moment des rotations inévitables, d'autre part les particules de poussière qui y restent adhérentes malgré l'essuyage. De plus, si les jonctions des tubes d'absorption entre eux et avec le tube à combustion étaient assurées par des parties rodées au lieu de l'être par des raccords en caoutchouc, l'étendue des surfaces difficiles à essuyer serait encore augmentée. C'est pour ces raisons qu'après avoir expérimenté quelque temps encore les appareils de Blumer, qui au premier abord paraissaient séduisants, je suis revenu à ceux que j'avais adoptés et leur donne la préférence à cause de la simplicité que présente leur manipulation, pour le débutant comme pour le chimiste exercé. Tout ceci est vrai sous notre latitude et pour nos climats, mais il est possible que de tels appareils présentent des avantages dans les pays tropicaux, malgré les défauts qui viennent d'être signalés.

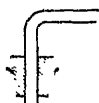
LE FLACON DE MARIOTTE

C'est un aspirateur qui permet, en créant une dépression connue et réglable, de contrebalancer la résistance due au frottement dans les appareils d'absorption, de telle manière que la pression à l'intérieur du raccord qui joint le tube de chlorure de calcium et le bec du tube à combustion soit approximativement égale à la pression atmosphérique.

Il est constitué par un flacon de 500 cm^3 à 1 litre de capacité portant à la partie inférieure une tubulure munie d'un bouchon de liège dans lequel passe un tube d'environ 3 millimètres de diamètre (1), coudé à angle droit de façon à former levier et pou-

(1) Employer un tube dont l'ouverture intérieure ne dépasse pas 2 millimètres.

vant tourner autour de l'axe de la tubulure (1) (fig. 3 *MFL*). Ce levier doit être suffisamment long pour que, dirigé verticalement, son extrémité atteigne la partie supérieure du flacon.

Le goulot du flacon porte un bouchon de caoutchouc à deux trous dont l'un est obturé par un bout d'agitateur qui doit être enlevé lorsqu'on ne se sert pas de l'aspirateur, sans quoi, sous l'effet d'une élévation de température, de l'eau serait peu à peu chassée au dehors ; le bouchon porte également un tube capillaire dont le diamètre intérieur doit avoir au moins 2 millimètres ; ce tube est courbé 2 fois à angle droit, une de ses extrémités plonge au fond du flacon, l'autre porte un tuyau de caoutchouc qui fait communiquer l'aspirateur avec un petit tube à chlorure de calcium (fig. 11) relié d'autre part pendant l'analyse à l'extrémité du tube de chaux sodée.

LES RACCORDS DE JONCTION DES APPAREILS D'ABSORPTION

Les jonctions du tube de chlorure de calcium, d'un côté avec le tube à combustion et de l'autre avec le tube de chaux sodée, doivent être étanches ; cette condition est extrêmement importante et exige beaucoup d'attention.

Fig. 11. Petit tube à chlorure de calcium (Grandeur naturelle).

De très nombreuses expériences et des recherches laborieuses faites sur ce sujet ont permis de constater que le caoutchouc, tel qu'on peut se le procurer dans le commerce, a des propriétés qui le rendent absolument impropre à ce but ; il est, en effet : 1° hygroscopique ; 2° très souvent poreux, se fendillant parfois au cours de l'emploi avec formation de fissures capillaires ; 3° perméable au gaz carbonique.

Ces recherches ont permis de trouver un moyen très simple, facile à réaliser et absolument indispensable pour rendre son emploi possible en microanalyse organique.

Le caractère hygroscopique du caoutchouc est facilement mis

(1) Les bouchons de caoutchouc ne conviennent pas, car ils agissent à la façon d'un ressort en tendant, lorsqu'on change la position du levier, à faire revenir celui-ci à sa position primitive.

lence en faisant une expérience à blanc au cours de la-
on se sert de raccords n'ayant subi aucune préparation;
state dans ces conditions un accroissement de poids du
e chlorure de calcium de 0 mm, 1 en chiffre rond, alors
que le tube à acide carbonique n'en aurait pas éprouvé.
ıugmentation de poids du tube de chlorure de calcium ne
duit pas si le raccord qui le précède a été au préalable
usement desséché dans le vide ou encore s'il est resté
nt quelque temps adapté au bec du tube à combustion
nt le chauffage de celui-ci; c'est donc bien l'eau retenue
a masse du caoutchouc qui est la cause de cet accroisse-
de poids. Une dessiccation aussi énergique du caoutchouc
:ependant pas à conseiller car si l'on fait immédiatement
des analyses de corps à haute teneur en hydrogène, on
ıt pour celui-ci des chiffres trop faibles, ce qui s'explique
nent: l'eau formée étant en contact pendant un temps re-
ment long avec la masse du caoutchouc ainsi désséché est
llement absorbée et la durée de l'analyse est trop faible
permettre au courant d'air chaud ultérieur de l'éliminer
ement.

le recherche d'un moyen propre à assurer la jonction des
'eils d'absorption entre eux et avec le tube à combustion
ɔursuivie et nous amena à faire subir au caoutchouc un
ment convenable qui réduit au minimum les défauts de ce
de et permet l'obtention de bons résultats, même sans fla-
le Mariotte c'est-à-dire indépendamment, tout au moins
de faibles variations, de la pression régnant à l'intérieur,
ition nécessaire comme nous le verrons dans la suite.

ır confectionner ces raccords, on emploiera du caoutchouc
, d'environ 8 mm. de diamètre extérieur et 2 mm. de
ètre intérieur; une dimension plus petite du diamètre in-
ır ne convient pas si l'on veut éviter une dilatation exagérée
isible du caoutchouc; de plus la surface intérieure doit être
ıitement unie et c'est pourquoi seul le caoutchouc moulé
ient. Le raccord reliant le tube à combustion au tube de
rure de calcium a 15 mm. de long, celui qui relie entre eux
ubes d'absorption 20 mm. Ces raccords sont placés dans
etit ballon contenant de la vaseline fondue; on chauffe au
-marie et on fait le vide avec une trompe. Lorsque la mousse
ıparu, on laisse rentrer l'air pour faire pénétrer la vaseline
; les pores du caoutchouc. Ces alternatives de vide et de

rentrée d'air sont répétées jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus la moindre bulle d'air du caoutchouc lorsqu'on fait le vide sur lui. Alors on fait égoutter les raccords, on les essuie extérieurement et intérieurement, puis on les entoure d'une gaine de papier qui les protègera et leur donnera de la rigidité ; pour cela on découpe dans une feuille de papier à écrire des bandes d'une largeur un peu supérieure à la longueur des raccords correspondants. On étend de la colle (1) sur toute la surface de chaque bande et lorsque celle-ci est bien humectée, on place le raccord à une extrémité et on le fait rouler dessus de façon à avoir 5 à 10 couches de papier superposées ne présentant pas le moindre vide entre elles et ne formant aucun pli. Après un séchage de 24 heures dans un endroit frais, on coupe le papier qui déborde de chaque côté et on garde ces raccords, prêts à être employés, à côté de la balance.

Avant chaque usage, ils sont essuyés intérieurement avec un petit tampon d'ouate enroulé autour d'un fil métallique et imprégné d'une très petite quantité de glycérine ; l'excès de glycérine est ensuite enlevé avec un autre tampon d'ouate bien sec.

Etant donné ce que nous avons dit sur les propriétés du caoutchouc et ses défauts, la première idée qui vient à l'esprit est de s'en libérer en assurant par des rodages la liaison des différents tubes entre eux. Cette idée a retenu longuement mon attention ; aussi est-ce après mûre réflexion que je me suis décidé à renoncer à leur emploi, déjà même à l'époque où la microanalyse n'était encore qu'à ses débuts, et j'estime qu'il y a avantage à les éviter. C'est pourquoi j'ai pris connaissance avec plaisir d'une note de Schrader qui le premier les a employés et s'est ainsi convaincu que les résultats analytiques ne sont pas supérieurs à ceux que l'on obtient en se servant des raccords de caoutchouc préparés et utilisés selon mes indications. Malgré cela, F. Muller et H. Willenberg (2) entre autres ont utilisé ultérieurement encore des joints rodés. Je crois cependant que leur emploi disparaîtra à la longue, tout d'abord parce qu'à propriétés égales les rodages reviennent beaucoup plus cher que le caoutchouc et peuvent nécessiter, en cas de bris, le remplacement de tout l'appareillage. Au surplus, nous avons déjà vu quelles difficultés on éprouve pour les essuyer d'une façon correcte, garantissant l'exactitude des résultats.

(1) D'amidon, de préférence.
(2) *Journal f. prakt. chem.* 99 (1919), 34-44.

LES CONDITIONS DE PRESSION ET DE VITESSE AU COURS DE L'ANALYSE

Des remarques déjà faites précédemment, il ressort que pour brûler tout le carbone et l'hydrogène d'une substance organique, une durée minimum de contact des gaz et des vapeurs avec la partie chauffée au rouge de la charge du tube à combustion est absolument indispensable, ce qui revient à dire que la vitesse du courant gazeux dans le tube à combustion ne doit pas dépasser un certain maximum.

De nombreuses analyses faites sur des corps dont la combustion s'effectue difficilement — tels que la cholestérine, l'anthraquinone et autres semblables — ont permis de constater qu'une vitesse du courant gazeux de 3 à 4 cm^3 à la minute assure une combustion rigoureusement totale.

D'autre part, de nombreuses expériences à blanc ont montré que malgré l'emploi d'oxygène pur et de caoutchoucs vieillis artificiellement, des accroissements de poids des appareils d'absorption se produisaient lorsqu'il régnait à l'intérieur de ceux-ci une pression de beaucoup inférieure à la pression atmosphérique. Par contre, des analyses de corps facilement combustibles ont fourni des chiffres trop faibles lorsqu'il règnait une pression supérieure à la pression atmosphérique dans les appareils d'absorption, particulièrement à la hauteur de la jonction du tube de chlorure de calcium avec le bec du tube à combustion. Dans le premier cas, de l'eau et de l'acide carbonique de l'air étaient aspirés à travers ce raccord forcément chaud ; dans le dernier cas, une certaine quantité de ces corps passait par diffusion en sens inverse et était perdue.

Des expériences ont été faites à ce sujet et ont donné des résultats suffisamment intéressants pour être décrites ici : on introduisait dans une cloche graduée un certain volume de gaz carbonique et un tube de caoutchouc obturé par un bout d'agitateur, le tout étant conservé sur le mercure. Au bout de quelques minutes, on pouvait déjà constater une diminution de volume ; mais si l'on faisait durer l'expérience plus longtemps, le gaz disparaissait peu à peu et l'on obtenait un résidu gazeux de très petit volume, même en exerçant une dépression qui était souvent de plus de 200 millimètres de mercure. Le même phéno-

mène se produit également, mais plus lent et bien moins prononcé, lorsqu'on emploie du caoutchouc ayant été traité dans le vide par la vaseline fondue comme cela a été indiqué.

Si, au contraire, on introduit dans la cloche de l'air exempt d'acide carbonique, ainsi qu'un tube de caoutchouc ayant séjourné quelque temps sous pression d'acide carbonique — et dans lequel on a fait ensuite passer de l'air pendant quelques secondes pour en chasser ce gaz — on constate au bout de plusieurs heures un déplacement en sens inverse du niveau du mercure, de 1 à 2 millimètres environ. On voit donc que le gaz carbonique primitivement absorbé avec une extrême rapidité par le caoutchouc a été cédé à l'air par lui, ce qui montre que le passage du gaz carbonique à travers ce colloïde a lieu dans le sens de la plus haute vers la plus basse pression partielle d'acide carbonique.

Il résulte de ces expériences que la faculté que possède le caoutchouc d'absorber le gaz carbonique et de l'abandonner ensuite si la concentration devient plus faible, n'est qu'affaiblie par le traitement à la vaseline ; au contraire, son pouvoir d'absorber de l'eau puis de la céder ultérieurement est à peu près totalement annihilé par ce procédé, car des caoutchoucs ainsi préparés ne cèdent au cours d'une expérience à blanc qu'une quantité d'eau de 0 mg, 02 à 0 mg, 04 au plus, malgré l'échauffement du raccord adapté au bec du tube à combustion.

Mais on voit aussi que l'acide carbonique qui s'infiltre dans les caoutchoucs de jonction pendant la courte durée de la combustion est ensuite entraîné à peu près totalement par le courant d'air ultérieur. On pourrait en conclure que l'égalisation de la pression intérieure avec la pression atmosphérique réalisée par la bouteille de Mariotte est tout à fait inutile et superflue. Il n'en est rien, car au cours d'un usage fréquent, il peut se produire brusquement et sans qu'on le remarque des défectuosités dans l'étanchéité des joints, même lorsqu'on emploie du caoutchouc imprégné de vaseline. Si cela a lieu, d'après les observations faites au cours d'analyses et d'expériences à blanc, il y aura évidemment, si la pression intérieure est supérieure à la pression atmosphérique, sortie de gaz carbonique, et si elle est inférieure, entrée d'air humide. Accroissements et pertes qui en résultent sont dus au défaut d'étanchéité provoqué, soit par de très petites fissures capillaires, soit par un caoutchouc poreux à l'origine. Dans un cas comme dans l'autre le mal

vient surtout du raccord joignant le tube de chlorure de calcium au tube à combustion, par suite de l'échauffement qu'il subit, plutôt que du raccord joignant les deux tubes d'absorption.

L'emploi du flacon de Mariotte permet de faire passer les gaz de la combustion dans les appareils d'absorption sans perte ou accroissement erroné, et cela en toute certitude, même dans le cas d'une étanchéité défectueuse des joints situés à chaque extrémité du tube de chlorure de calcium.

Le flacon de Mariotte est donc un dispositif de sécurité (1) qui va nous mettre en mesure d'entreprendre une analyse sans être obsédé par la nécessité d'une étanchéité absolument rigoureuse des raccords des appareils d'absorption. Mais il offre encore d'autres avantages :

1° Il permet, une fois la combustion effectuée, de mesurer exactement par la quantité d'eau écoulée le volume d'air que l'on a fait passer : d'où la garantie que la totalité de l'eau formée pendant la combustion a bien été chassée dans le tube de chlorure de calcium. Il n'en est plus de même lorsqu'on ne l'emploie pas, car dans le cas de combinaisons riches en hydrogène, l'eau qui s'infiltre sous l'effet de la surpression dans les parties non étanches ne peut plus en être chassée totalement par le courant d'air ultérieur.

2° Il facilite l'étalonnage du compte-bulles.

3° On l'utilise pour faire passer lentement un courant d'air dans les appareils d'absorption après leur remplissage.

4° On l'emploie enfin lorsqu'on veut porter au rouge la partie vide du tube à combustion au voisinage même de l'embouchure.

Etudions maintenant les variations de la pression dans l'ensemble des appareils : la différence de niveau dans le régulateur nous indique la pression des gaz à leur entrée dans le tube à combustion, pression qui reste à peu près inchangée jusqu'à la hauteur des trois tampons d'amiante constituant le tampon-frein, placé en arrière du bioxyde de plomb. Par suite du frottement considérable auquel ce tampon-frein (2) soumet les gaz, il se

(1) Il est intéressant de remarquer que A. Schoeller (*Zeitschrift f. angew. Chemie*, n° 93, 1921, p. 582) insiste sur les avantages que présente l'emploi du flacon de Mariotte, même dans le cas où on utilise les tubes d'absorption de Blumer, qui cependant offrent une très faible résistance au courant gazeux.

(2) Dont le but est d'assurer le passage dans des temps égaux de quantités égales de gaz.

produit brusquement à cet endroit une chute de pression, puis celle-ci reste sensiblement constante jusqu'au premier étranglement du tube de chlorure de calcium. Donnons dans un système d'axes de coordonnées rectangulaires l'ordonnée zéro à la pression atmosphérique ; si nous laissons ouvert le bec du tube à combustion, autrement dit si nous enlevons les appareils d'absorption, le diagramme de la pression entre le tampon-frein et le bec du tube coïncidera approximativement avec l'axe des x. Adaptons maintenant les appareils d'absorption : le frottement élevé et inévitable des gaz dans ces appareils provoque une diminution de la vitesse du courant gazeux, par suite une élévation de la pression intérieure qui sera représentée par une droite parallèle à l'axe des x et située au-dessus. Pour faire coïncider cette droite de nouveau avec l'axe des x, c'est-à-dire annuler son ordonnée, il est nécessaire d'exercer à l'extrémité du tube de chaux sodée une dépression constante, ce qui nous explique l'utilité du flacon de Mariotte. Passons maintenant à son utilisation :

Marche à suivre pour l'emploi du Flacon de Mariotte

I. On réunit le flacon de Mariotte directement au bec du tube à combustion et on déplace le levier jusqu'à ce qu'il s'écoule dans l'éprouvette graduée 3 à 4 cm³ d'eau par minute ; ce résultat obtenu, on note le nombre de bulles passant par minute dans le compte-bulles, c'est-à-dire la fréquence des bulles (cette vitesse s'obtient pour un nombre infini de positions du régulateur et de positions correspondantes du levier de l'aspirateur).

II. On supprime la jonction du flacon de Mariotte avec le tube à combustion, puis on agit sur le régulateur de manière à ramener la fréquence des bulles à la valeur obtenue précédemment. Cette condition n'est réalisée que pour une position unique du régulateur, position définitive que l'on ne doit plus modifier.

III. Lorsqu'au commencement de la combustion on mettra en circuit les appareils d'absorption, sans le flacon de Mariotte, il se produira un ralentissement de la fréquence des bulles. On réunit alors le flacon de Mariotte au tube de chaux sodée et on déplace le levier jusqu'à ce que la fréquence des bulles reprenne la même valeur qu'en I et II, ce qui annule les effets du frottement dans les appareils d'absorption.

Remarquons ici qu'une dépression un peu plus forte (de 5 à 10 millimètres environ) est moins préjudiciable que l'établissement d'une pression positive dans les appareils d'absorption, laquelle amènerait facilement des pertes de carbone et d'hydrogène ; en revanche on obtient des chiffres corrects même lorsque la dépression est un peu trop forte si les jonctions sont bonnes, car le caoutchouc imprégné ne cède presque rien aux gaz qui le traverse et, de plus, parce que son élasticité agit sous l'effet de la dépression intérieure pour mieux l'appliquer sur le verre, ce qui fait disparaître ainsi les petits défauts d'étanchéité. Mais si les raccords sont devenus défectueux, surtout en ce qui concerne celui placé entre le tube de chlorure de calcium et le tube à combustion, on obtiendra évidemment, dans le cas d'une dépression exagérée, des chiffres de carbone et d'hydrogène trop élevés.

Ce qui précède montre toute l'importance qu'il faut attacher aux propriétés des caoutchoucs de jonction des appareils d'absorption et donne les moyens d'éliminer leurs tares *en les imprégnant et en employant convenablement le flacon de Mariotte*. Pour l'avenir il serait à souhaiter que l'on puisse éviter l'emploi de ces deux moyens. Mais si l'on supprimait le flacon de Mariotte, on devrait toutefois conserver le petit tube à chlorure de calcium (fig. 11) placé à l'extrémité du tube de chaux sodée qu'il protège contre l'humidité de l'air extérieur ; les extrémités, courbées à angle droit, de ce petit tube ne doivent présenter aucune partie capillaire, ni aucun autre obstacle au courant gazeux de façon à empêcher toute élévation de pression, et c'est pourquoi il serait à la fois imprudent et superflu de placer un compte-bulles à cet endroit.

En résumé, les efforts qui ont été faits ont permis la mise au point d'un appareillage qui remplit les conditions imposées par la théorie, d'une manière beaucoup plus parfaite que celui employé jusqu'ici couramment en macroanalyse ; grâce à lui, les gaz sortent du tube à combustion à une vitesse bien définie, facile à établir et à contrôler, ce qui garantit que chaque particule de vapeur reste en contact pendant un temps déterminé, toujours le même, avec le chargement du tube. Et ceci a été obtenu grâce au tampon-frein, placé à proximité de l'orifice de *sortie* des gaz et dont l'effet est autrement efficace qu'un réglage par un robinet placée à l'*entrée* d'un tube à combustion dans lequel aucun obstacle ne serait opposé au courant gazeux ; *car*

ce dernier dispositif n'assure qu'une entrée régulière du gaz et non une durée uniforme de contact avec le chargement.

Mais le tampon-frein ne remplit ce double rôle que si la pression reste invariable ; or le réglage de la pression au moyen d'un robinet est chose difficile et incertaine, c'est pourquoi l'emploi du régulateur s'est imposé parce qu'il rend impossible toute surpression et permet à tout moment de contrôler la vitesse par le contrôle de la pression.

EXPÉRIENCE A BLANC

Il est indispensable de faire une expérience à blanc pour s'assurer que tout est en ordre et qu'aucune cause d'erreur n'existe.

L'expérience à blanc se fait comme une combustion ordinaire, mais sans nacelle et sans employer le flacon de Mariotte, car si un accroissement de poids éventuel du tube de chaux sodée devait se produire, la non-égalisation de la pression causée par l'absence de ce flacon ne donnerait lieu qu'à une diminution absolument insignifiante de cet accroissement.

Comme on se sert uniquement pour le remplissage des gazomètres de bombes d'oxygène préparé à partir de l'air liquide et d'air pris au dehors, comme d'autre part on ne fait circuler ces gaz que dans des caoutchoucs vieillis artificiellement, l'expérience à blanc n'est plus nécessaire à vrai dire aujourd'hui que dans le cas où l'on se sert d'un tube à combustion nouvellement rempli, pour s'assurer qu'il a été chauffé pendant un temps suffisant. On remarque en effet qu'un tube nouvellement rempli provoque encore après plusieurs heures de chauffage au rouge sombre des accroissements de poids très considérables des appareils d'absorption ; la cause doit en être attribuée pour le tube de chaux sodée indubitablement au bioxyde de plomb, qui, tout en retenant énergiquement l'eau qu'il a adsorbée, possède aussi la propriété de retenir longtemps les dernières traces de l'acide nitrique ayant servi à sa purification.

C'est pour ce motif qu'un tube à combustion venant d'être rempli doit toujours être chauffé au rouge sombre, avant toute expérience à blanc, au moins pendant un jour entier dans un rapide courant d'air ou d'oxygène. Mais depuis l'emploi de

bioxyde de plomb déposé sur amiante, une durée de chauffage d'une à deux heures est très suffisante.

Le chromate de plomb également cause de pareils accroissements de poids s'il n'a pas été fortement porté au rouge avant le remplissage.

Un accroissement de poids des appareils d'absorption n'est pas une preuve d'un état défectueux du chargement du tube à combustion ou des gaz et de leurs conduits. D'autres influences interviennent qui exigent une grande attention ; en première ligne, des raccords trop fortement glycérinés et un nettoyage mal fait des appareils d'absorption — ce qui peut arriver lorsqu'on n'a pas encore l'habitude de ces méthodes — peuvent être cause de chiffres trop élevés dans les analyses. En dehors de ces grosses fautes, deux autres influences peuvent mettre inopinément dans l'embarras les personnes déjà exercées : d'abord une température nettement plus basse de l'endroit où se fait la pesée, car le refroidissement provoque une aspiration de l'air humide de la salle dans les appareils ; ensuite une concordance insuffisante du pouvoir desséchant des appareils d'absorption et du tube en U. Cette cause d'erreur est restée longtemps insoupçonnée, car, étant fréquemment employés, ces appareils devaient être remplis à nouveau dans des intervalles de temps relativement courts. Il en est tout autrement si ces tubes restent longtemps inutilisés, bien qu'ils soient protégés par les capuchons placés à chaque extrémité. Il se produit en effet dans toute leur étendue une égalisation de la teneur en eau de telle sorte que dans un tube de chlorure de calcium ayant déjà servi, l'eau tend à se déplacer peu à peu de l'orifice d'entrée des gaz vers l'orifice de sortie, et lors d'un nouvel usage le courant gazeux qui le traverse n'acquiert plus le degré de siccité qui était atteint primitivement ; un tube de chaux sodée placé à la suite et nouvellement rempli subira alors des accroissements de poids plus ou moins considérables au cours d'une expérience à blanc. Si, toujours dans ce cas, on répète l'expérience à blanc en interchangeant les appareils d'absorption, on verra que le tube de chaux sodée, voisin cette fois du tube à combustion, éprouvera une augmentation de poids tandis que celui de chlorure de calcium n'en subira aucune, et une analyse faite avec ces tubes, dans les conditions ordinaires, fournira des nombres trop faibles pour l'hydrogène, trop forts pour le carbone.

Supposons au contraire le tube de chlorure de calcium nouvellement rempli : si après un usage répété, seule la chaux sodée du tube à acide carbonique a été remplacée et non son chlorure de calcium, si d'autre part le tube en U n'a pas été non plus rempli à nouveau, on peut être assuré que dans une expérience à blanc faite avec ces appareils, le tube de chlorure de calcium éprouvera une augmentation de poids considérable, mais celui de chaux sodée n'en donnera aucune, et ces résultats seront les mêmes approximativement si l'on recommence l'expérience à blanc après les avoir fait permuter entre eux. Avec de tels tubes une analyse même bien exécutée donnera pour l'hydrogène des nombres trop forts, pour le carbone des chiffres trop faibles.

C'est pour toutes ces raisons que l'on emploiera toujours pour le remplissage des appareils d'absorption et du tube en U le même chlorure de calcium granulé (grosseur des grains de millet), conservé dans un flacon dont le bouchon doit être enduit de vaseline. On s'évitera bien des ennuis en ne craignant pas de se donner le mal, après une interruption de travail de plusieurs semaines, *de remplir à nouveau et complètement les appareils d'absorption ainsi que le tube en U et son barboteur.*

CONSIDÉRATIONS DIVERSES

Dans ce qui va suivre, nous allons exposer quelques idées, présentant il est vrai un intérêt moindre, mais qui nous ont fourni des indications précieuses au cours de l'établissement de notre méthode microanalytique de dosage du carbone et de l'hydrogène. Elles concernent l'influence de jonctions défectueuses sur le résultat des analyses et les conditions à observer dans la construction des appareils d'absorption relativement à la pression et à la vitesse du courant gazeux.

Les erreurs affectant le poids du tube de chaux sodée, lorsqu'on utilise des raccords non imprégnés et quelque peu poreux sans être toutefois en mauvais état, peuvent atteindre 0 mgr, 05 si l'on n'emploie pas le flacon de Mariotte. Si donc, dans de telles conditions, les analyses donnaient de bons résultats pour des quantités de matières inférieures à 5 milligrammes, c'est que d'autres erreurs seraient intervenues pour compenser celle-là, par exemple l'emploi de gaz impurs ou de tuyaux en

caoutchouc neufs et non vieillis ; ou bien encore il se pourrait qu'une augmentation de poids de ce tube pendant son refroidissement soit venue compenser les pertes dues au non-emploi du flacon de Mariotte. Mais en partant d'une quantité de matière plus importante, 10 milligrammes par exemple, cette influence diminue relativement et les écarts dans les résultats se maintiennent dans les limites permises, comme nous allons le montrer :

En employant 2 mgr, 727 (1) de substance, une erreur absolue de 0 mgr, 01 sur l'acide carbonique donne une erreur relative de 1 0/00 (2) sur le carbone. Or, lorsqu'on est exercé, on arrive à obtenir un poids des appareils d'absorption constant à 0 mgr, 005 près, ce qui permet, en opérant convenablement, de faire des analyses correctes à partir de 1 milligramme de matière seulement, car, en employant 1 mgr, 363 de substance et en faisant une erreur de 0 mgr, 005 sur le poids du tube de chaux sodée, l'erreur sur le carbone n'est encore que de 1 0/00 (3).

L'influence des diverses causes d'erreur serait évidemment bien moindre si la quantité de matière employée était plus importante :

Si on employait 10 mgr, 908 une erreur de 0 mgr, 04 sur CO^2 donnerait une erreur sur C de 1 0/00.

Si on employait 13 mgr, 635 une erreur de 0 mgr, 1 sur CO^2 donnerait une erreur sur C de 2 0/00.

Dans ce dernier cas, c'est-à-dire en partant de 13 mgr, 6 de substance, il serait possible d'employer de l'oxygène préparé à partir du chlorate de potasse et des caoutchoucs neufs et non vieillis pour l'arrivée des gaz, tout en restant à peu de chose près dans les limites permises.

Bien que ces considérations militent en faveur d'une augmentation de la quantité de matière à employer, il en est d'autres qui obligent à la maintenir entre 2 et 5 milligrammes. Considérons notamment le cas où la substance renferme à la fois du

(1) Cette quantité est choisie parce que $\frac{C}{CO^2} = \frac{12}{44} = 0,2727$.

(2) La substance étant supposée à 100 0/0 de carbone.

(3) Pour une erreur de 0mg, 005 sur le poids du tube de chaux sodée, l'erreur relative n'est que de 1 0/00 si l'on part de 5mg, 454 d'une substance renfermant 25 0/0 de carbone.

soufre, des halogènes et de l'azote : les gaz qui seraient susceptibles d'être absorbés par le tube de chaux sodée sont retenus d'une façon si parfaite par le chargement du tube à combustion lorsqu'on emploie d'aussi petites quantités de matière, qu'en observant naturellement toutes les conditions exigées, ce chargement conserve toutes ses qualités pendant une durée plus longue que celle du tube lui-même (200 à 300 analyses). De telles substances employées en plus grandes quantités épuisent prématurément ce chargement ; aussi pour ne pas être astreint à veiller de très près à sa durée, est-il bien préférable de ne jamais travailler que sur ces petites quantités.

Supposons le flacon de Mariotte enlevé : plus la pression à la hauteur des jonctions sera élevée, plus grande y sera la vitesse du courant gazeux, et plus elle se rapprochera de la pression atmosphérique, plus petite sera cette vitesse. On pourrait en conclure qu'en faisant passer les gaz à une vitesse extraordinairement faible, environ 1 à 2 cm³ à la minute, l'emploi du flacon de Mariotte ne s'imposerait plus, même si les raccords n'étaient pas absolument parfaits, car à une telle vitesse, la fréquence des bulles dans le compte-bulles reste à peu près la même, que les appareils d'absorption soient branchés ou non. Mais une aussi faible vitesse n'est pas à recommander pour cette raison que l'entraînement des gaz et vapeurs qui se dégagent pendant la combustion de la substance devient très difficile, et il peut même se produire des retours en arrière, surtout dans le cas des corps sublimables.

Avec une vitesse de 3 à 4 cm³ à la minute, qui est celle dont nous nous sommes toujours servis, il se produit au moment où on introduit les appareils d'absorption une élévation de pression à la hauteur des raccords, ce que l'on observe nettement par la diminution très marquée de la fréquence des bulles. Mais alors le moindre défaut dans les jonctions provoque une fuite sensible d'acide carbonique ; de telle sorte, que même si une expérience à blanc n'a donné lieu à aucun accroissement de poids des tubes (surtout de celui de chaux sodée), l'analyse d'une substance pure faite ensuite sans flacon de Mariotte fournira pour le carbone un chiffre inférieur d'au moins quelques dixièmes pour cent à la théorie.

D'un autre côté, si après un long chauffage d'un tube à combustion nouvellement préparé, et malgré tous les soins apportés, des expériences à blanc persistaient à donner de légers accrois-

nents de poids du tube de chaux sodée, c'est qu'une source produits carbonés existerait quelque part dans l'appareillage : it que de l'air du laboratoire, toujours souillé de vapeurs de lvants organiques, ait été introduit dans le gazomètre au lieu ir pur, soit que les tubes de caoutchouc n'aient pas été connablement vieillis, soit encore que le bioxyde de plomb, ou ut-être aussi le chromate de plomb, n'ait pas encore totaleent cédé ses produits acides. Dans un pareil cas, une expénce à blanc, faite avec ou sans flacon de Mariotte, peut donner accroissement de poids de 0 mgr, 03 à 0 mgr, 05 et l'analyse rrecte d'une substance pure fournira, avec emploi de ce flacon, chiffre de carbone trop élevé, supérieur de quelques xièmes pour cent à la théorie. Remarquons que l'analyse de même substance fournirait, sans emploi du flacon de uriotte, un chiffre de carbone presque rigoureusement exact, r il se trouve précisément que les deux erreurs intervenant sont de signes contraires et se compensent mutuellement.

Mais il existe un autre moyen que la diminution de la vitesse ur abaisser la pression à la hauteur des jonctions des tubes absorption : c'est de diminuer les obstacles qui s'opposent au urant gazeux dans ces appareils. Il suffirait pour cela de nner des dimensions légèrement plus grandes aux étranglents capillaires placés aux extrémités et aux ouvertures des irois qui séparent la charge intérieure des avant-chambres. 1 tel élargissement du passage offert au gaz ayant fatalement ur effet de faire perdre à ces appareils leur qualité primorale d'être à poids constant, on serait obligé d'y remédier augmentant proportionnellement le volume des avantambres. Cette compensation ne peut se faire que dans une ible mesure, pour différents motifs, car l'agrandissement des ant-chambres présente des inconvénients : tel par exemple xpulsion de l'eau de l'avant-chambre du tube de chlorure de lcium dans l'intérieur de ce tube, d'où nécessité d'une attenon plus grande pendant l'analyse. En outre, une grande ant-chambre à l'autre extrémité se remplirait plus ou moins ir humide pendant le refroidissement près de la balance écédant la combustion et provoquerait ensuite au cours de nalyse par le passage de cet air dans le tube de chaux sodée accroissement de poids erroné et sensible de ce tube (1).

(1) Le même inconvénient aurait lieu si l'avant-chambre du tube de chaux

Seule, l'avant-chambre du tube de chaux sodée située du côté de la sortie des gaz peut être augmentée sérieusement sans avoir à craindre de conséquences fâcheuses.

De tout ceci résulte que pour un diamètre des étranglements capillaires de 0 mm 2, à 0 mm, 3 au plus, le volume des avant-chambres ne doit pas être inférieur au douzième de la partie qui contient la charge, si l'on veut que ces tubes conservent un poids suffisamment constant. Une telle dimension des étranglements capillaires ne provoque plus une élévation de pression très considérable à l'intérieur de ces tubes, car la fréquence des bulles n'éprouve qu'une diminution insignifiante lorsqu'on les adapte au bec du tube à combustion, et les résultats analytiques qu'on obtient alors sans flacon de Mariotte sont assez bons si toutes les conditions ont été bien observées : pour le carbone chiffres convenables bien qu'un peu faibles ; pour l'hydrogène chiffres en général moins satisfaisants et également trop faibles, car si l'eau s'est déjà condensée à la jonction du tube de chlorure de calcium et du tube à combustion, elle se trouve chassée dans les plus petites fissures capillaires du raccord, et si elle ne l'est pas, elle se diffuse à l'état de vapeurs plus rapidement que l'acide carbonique en raison de son faible poids moléculaire (18 au lieu de 44).

Ces considérations suffisent pour montrer qu'il a fallu tenir compte dans la construction des appareils d'absorption de toute une série de conditions quelquefois contradictoires ; aussi est-il curieux que les premiers appareils construits presque d'instinct en 1911 aient parfaitement rempli leur rôle et que ce soient les diverses modifications ultérieures qui nous aient conduit aux résultats qui viennent d'être exposés.

Si l'on diminuait par trop les étranglements capillaires des appareils d'absorption, si on leur donnait 0 mm, 1 ou même moins au lieu de 0 mm, 2 à 0 mm, 3, tout en conservant les autres dimensions, il deviendrait encore plus difficile de recueillir quantitativement les produits de la combustion, par suite principalement de l'élévation de pression qui en résulte et qui se révèle par la diminution très considérable de la fréquence des bulles. Mais cette modification serait surtout nuisible en ce qui concerne les deux étranglements du tube de chlorure de calcium

sodée située du côté de l'entrée des gaz (c'est-à-dire l'intérieur du bouchon) avait un volume trop considérable.

voisins du bec du tube à combustion, car, si leur diamètre descend au-dessous de 0 mm, 2, il peut arriver très facilement qu'une petite gouttelette d'eau condensée vienne les obturer totalement ; d'où interruption du mouvement uniforme du courant gazeux, dont les conséquences mettent en question la réussite de l'analyse. La conclusion à en tirer est de veiller avec soin à annuler toute surpression agissant sur les jonctions, et bien des causes d'erreurs disparaîtront. Ce rôle est rempli par le flacon de Mariotte, même dans le cas où les dimensions des parties capillaires seraient un peu faibles et les raccords devenus légèrement défectueux. Les défauts de ces derniers ne sont pas souvent remarqués aussitôt qu'ils se produisent et c'est pourquoi *nous envisageons l'emploi du flacon de Mariotte, non seulement comme un moyen d'atteindre à l'exactitude des résultats, mais de plus comme un moyen d'assurer* EN TOUTE SÉCURITÉ *la réussite de l'analyse*, toutes les conditions étant observées, en particulier et surtout l'obtention d'un poids constant des appareils d'absorption dans l'expérience à blanc.

De toutes ces considérations résulte que l'on peut compter d'une façon certaine sur de très bons résultats dans le dosage microanalytique du Carbone et de l'Hydrogène si l'on observe rigoureusement les conditions suivantes, étant entendu que les gaz employés sont purs et que le chargement du tube à combustion est correct :

1° Le degré de siccité des gaz pénétrant dans le tube à combustion et de ceux sortant des appareils d'absorption doit être le même (identité complète du chlorure de calcium dans le tube en U et dans les appareils d'absorption).

2° Chaque particule de vapeur combustible doit rester en contact avec le chargement du tube à combustion pendant un temps suffisamment long pour être certain que la réaction soit totale. Cette durée de contact est assurée à la fois par le tampon-frein, qui dans le même intervalle de temps laisse toujours passer la même quantité de gaz, et par la pression, maintenue constante par le régulateur, sous laquelle entrent les gaz dans le tube à combustion (vitesse de sortie : 3 à 4 cm³ à la minute).

3° Afin d'éviter toute perte de produits de la combution et d'empêcher leur mélange avec des vapeurs ayant une autre origine, on doit :

a) Choisir avec soin le caoutchouc des raccords de jonction

et soumettre ceux-ci avant emploi au traitement spécial déjà indiqué.

b) Veiller à l'égalité des dimensions des tubes de verre que ces raccords réunissent (extrêmités des appareils d'absorption et du bec du tube à combustion).

c) Employer correctement le flacon de Mariotte, de façon qu'il ne règne pas à l'intérieur des jonctions une pression trop différente de la pression atmosphérique.

PRÉPARATION DES SUBSTANCES POUR L'ANALYSE

A. — CORPS SOLIDES

Lorsque la substance n'est pas hygroscopique, ce qui est le cas le plus fréquent, on se contente de la peser à l'air libre dans une petite nacelle de platine (1). Pour les substances endommageant le platine, en particulier celles renfermant beaucoup d'halogènes, du plomb ou surtout de l'arsenic, on emploie une nacelle en porcelaine ou en verre difficilement fusible. Avant chaque combustion, on chauffe cette nacelle dans un tube a essai avec de l'acide nitrique étendu, puis on la suspend à un crochet de platine (2), on la porte au rouge au-dessus d'une flamme et on la pose sur un bloc de cuivre de 40 mm. de diamètre dont la surface supérieure est légèrement concave ; elle y acquiert en quelques secondes la température ambiante. Le bloc est aussitôt placé dans un petit dessiccateur à proximité de la balance ; la nacelle, ainsi protégée, y sera conservée, qu'elle contienne ou non la substance.

Pour effectuer la pesée, on sort du dessiccateur le bloc de cuivre sur lequel repose la nacelle et on le place à côté du plateau correspondant de la balance ; on saisit la nacelle par la poignée au moyen d'une pince à pointes de platine très propres et on la place sur le plateau. On éloigne de suite le bloc de

(1) Dimensions approximatives : largeur 4 millimètres, longueur sans la poignée 15 à 16 millimètres, hauteur 4 millimètres, longueur avec la poignée 22 millimètres, poids : 0g,3 environ.

(2) Fil de platine recourbé, soudé au bout d'un agitateur.

cuivre de façon à éviter un déplacement du zéro dans le cas où le bloc ne serait pas exactement à la température de la balance.

La pesée est faite au millième de milligramme avec le plus grand soin ; on transporte ensuite la nacelle sur une feuille de papier bien propre et on y introduit une quantité convenable de substance prise à la pointe d'un canif.

En règle générale, on emploiera au moins 3 milligrammes de substance à analyser, mais *jamais* on ne devra dépasser 5 milligrammes. De plus grandes quantités ne sont pas seulement superflues, elles sont nuisibles car elles exigent de plus grandes précautions pendant l'analyse. Dans certains cas, au contraire, il sera possible d'opérer sur moins de 3 milligrammes, et si l'on s'est assuré par une expérience à blanc que toutes les conditions sont parfaitement remplies, on obtiendra encore de bons résultats en employant moins de 2 milligrammes. *La plus petite quantité que nous ayons employée est 1 milligramme* et les résultats ont encore été absolument concordants.

Avant de replacer la nacelle sur le plateau de la balance, on la saisit avec la pince et on passe sur toute sa surface extérieure un pinceau bien sec (1) pour enlever les parcelles de substance qui pourraient y adhérer. La pesée se fait avec la même précision que la précédente. Puis on place de nouveau le bloc de cuivre près du plateau, la nacelle dessus, et on les remet tous deux dans le dessiccateur.

Lorsque la substance est hygroscopique, il est nécessaire de

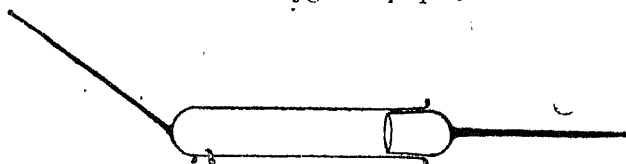



Fig. 12. — Tube pour la pesée des substances hygroscopiques (Grandeur naturelle).

peser la nacelle dans un vase fermé, aussi bien lorsqu'elle est vide que quand elle contient cette substance. A cause de la grande capacité calorifique du verre, les poignées de ce petit tube (fig. 12) doivent être très fines, de façon à limiter le plus possible l'élévation de température qui se produit lorsqu'on le saisit. Ce tube est conservé dans la cage de la balance, ce qui

(1) Pinceau en poils de martre que l'on a frappé à petits coups pour le débarrasser de toute poussière.

évite la possibilité d'une différence de température et d'une condensation de vapeur d'eau ; il est donc toujours prêt pour la pesée. En aucun cas il ne doit être séché dans un dessiccateur ou en élevant sa température.

S'il est nécessaire de dessécher la substance hygroscopique sur l'acide sulfurique dans le vide, il est à recommander de mettre la substance dans la nacelle et de la peser avant de faire le vide, car une aussi petite quantité se dessèche très rapidement et l'on évite de plus une nouvelle absorption d'eau par la suppression du remplissage ultérieur, à condition toutefois d'introduire rapidement la nacelle dans le tube et de fermer aussitôt celui-ci. Si l'on doit chauffer la substance à la pression ordinaire pour la dessécher, on se sert avantageusement du bloc représenté par la figure 13 ; de dimensions légèrement plus

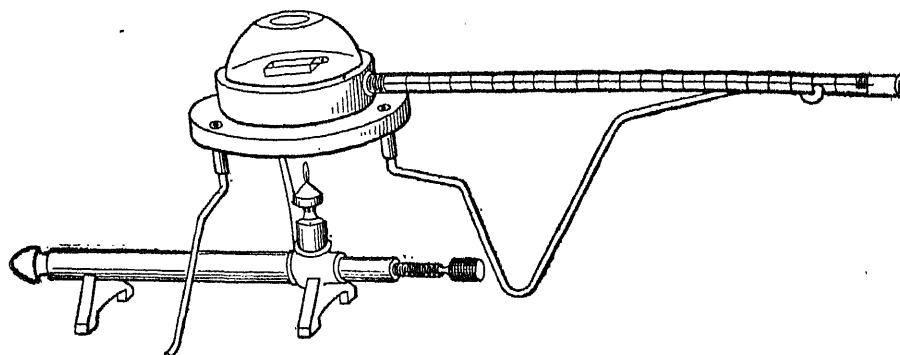



Fig. 13. — Bloc et microbrûleur (1/2 Grandeur naturelle).

grandes que le bloc ayant servi pour la pesée, il est également en cuivre (1) et sa surface supérieure est légèrement concave ; à l'intérieur, un logement permet de placer l'ampoule d'un thermomètre qui est fixé à l'aide d'une bande de papier d'amiante ; il repose sur un trépied isolant dont une des branches est allongée et soutient l'extrêmité du thermomètre. Pour le chauffer, on se sert d'un microbrûleur muni d'un petit bec de stéatite (dans le genre de ceux des lampes à acétylène) portant 4 orifices latéraux pour l'entrée de l'air, ce qui assure l'obtention d'une flamme bleue. Le réglage se fait au moyen d'un pointeau qui permet de diminuer la flamme jusqu'à la grosseur d'une

(1) Ou en aluminium.

tête d'épingle sans l'éteindre ; on peut obtenir ainsi une température constante à quelques degrés près.

Si l'on s'en sert pour déterminer par exemple l'eau de cristallisation, on place sur ce bloc la nacelle contenant la substance, pesée à 0 mgr, 001 près, puis on la couvre avec une petite capsule de verre renversée. On ne dépassera pas 150 degrés, car, au-dessus, la substance n'atteint plus la température indiquée par le thermomètre. Ce bloc rend également de bons services lorsqu'au cours d'une préparation on veut dessécher rapidement quelques cristaux humides et prendre aussitôt leur point de fusion.

S'il est nécessaire de dessécher la substance dans le vide en élevant en même temps sa température, on emploie un microdessiccateur (fig. 14) : il comprend un tube de verre de 240 millimètres de long et 10 millimètres de diamètre extérieur, dont la partie médiane a été épaissie à la flamme de façon qu'il ne subsiste plus qu'un canal capillaire très fin. Une moitié de ce tube est remplie, sur une longueur de 50 millimètres, de chlorure de calcium granulé maintenu de chaque côté par un tampon d'ouate bien serré ; elle est obturée par un bouchon dans lequel on engage l'extrêmité capillaire d'une petite olive remplie d'ouate pressée. La nacelle contenant la substance à dessécher est introduite dans l'autre moitié du tube dont l'extrêmité est ensuite fermée par un bouchon dans lequel est engagé un petit tube rempli de chlorure de calcium et relié à une trompe.

Dès que l'on fait le vide, la pression s'abaisse immédiatement à l'endroit où la nacelle est placée au minimum donné

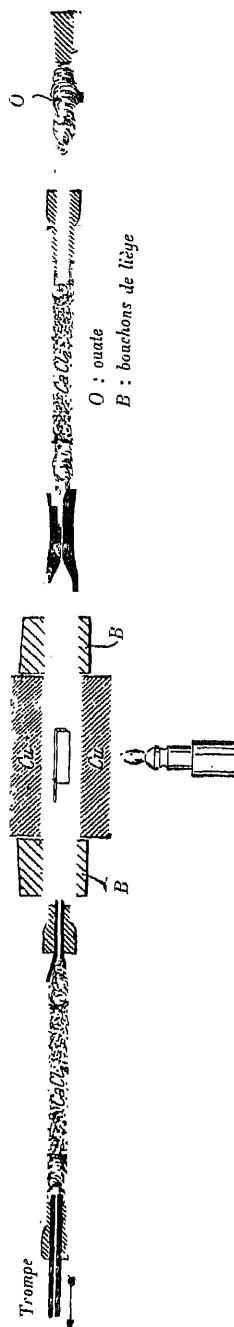



Fig. 14. — Microdessiccateur (1/2 Grandeur naturelle).

par la trompe, si toutefois les tubes capillaires sont suffis
fins : leur rôle est de provoquer un mouvement très faib
continu d'air sec dans la petite chambre où se tr
nacelle.

Pour chauffer ce tube, on se sert du bloc qui est re
sur la figure 15 : il comprend essentiellement deux pla
cuivre s'adaptant parfaitement l'une sur l'autre ; lor
sont ainsi placées, l'ensemble présente une ouverture cyli

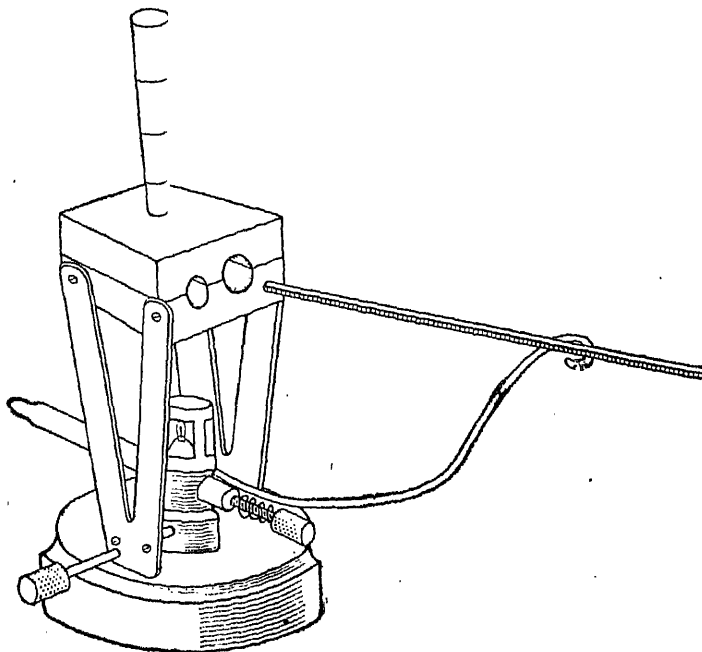



Fig. 15. — Bloc pour dessiccation dans le vide (1/2 Grandeur nat

de 12 millimètres de diamètre dans laquelle est logé le
s'agit d'empêcher de tourner pour éviter le renversem
nacelle ; pour cela, on se sert de deux bouchons de li
d'un trou, dans lesquels on engage le tube contenant
puis on les presse fortement contre les deux plaques
de part et d'autre du bloc. Au moyen d'une lime on
d'aplanir une portion de la surface des deux boucho
façon que le microdessiccateur, contenant nacelle et
puisse reposer d'aplomb sur eux lorsqu'on le plac

table (1). Ce bloc est chauffé au moyen d'un microbrûleur analogue à celui qui a été décrit ci-dessus ; la température est donnée par un thermomètre placé horizontalement, dont l'ampoule est introduite dans un logement pratiqué dans la plaque de cuivre inférieure ; grâce au fin réglage de ce microbrûleur, la température ne varie en plusieurs jours que de 2 à 3°.

Lorsqu'après avoir fait le vide on arrête la trompe, on doit attendre quelques minutes pour rétablir l'égalité de pression avec l'extérieur ; on porte le microdessiccateur encore chaud à proximité de la balance, on enlève le petit tube à chlorure de calcium, on ramène la nacelle à l'extrêmité du tube au moyen d'un crochet de platine, on la saisit ensuite avec les pinces à bouts de platine et on l'introduit vivement dans le petit tube à pesée, préparé à l'avance, que l'on ferme aussitôt. Après 5 minutes, on peut procéder à la pesée.

B. — LIQUIDES

Pour la combustion des liquides, on prépare soi-même des tubes capillaires de 1 millimètre environ de diamètre obtenus en étirant un tube de verre ordinaire. Pour faire une ampoule à partir d'un de ces tubes capillaires, on opérera de la façon suivante, en travaillant sur une petite flamme bleue d'un bec Bunsen : on tient le tube par ses extrêmités et on le chauffe en son milieu jusqu'à y ressembler une petite gouttelette de verre (fig. 16 *a*) que l'on étire de façon à obtenir une tige en verre plein de 25 millimètres environ (*b*), que l'on fond par le milieu (*c*) ; chaque moitié obtenue constitue le corps de l'ampoule et sa poignée ; l'extrêmité de cette poignée est arrondie à la flamme en forme de boule. On introduit dans l'ampoule un tout petit cristal de chlorate de potasse que l'on fixe au fond en le faisant fondre prudemment (*d*). On chauffe l'ampoule à 15 millimètres environ du fond et on étire vive-

(1) Ce bloc est également utilisé dans le dosage des halogènes, comme on le verra plus tard, pour sécher les précipités d'halogénures d'argent recueillis sur le tube filtrant. D'autre part, il servait autrefois à régénérer les tubes de chlorure de calcium (ancien modèle sans bouchon rodé) : c'est la raison de la deuxième ouverture que l'on aperçoit sur la fig. 15.

ment en dehors de la flamme le côté ouvert, de manière à obtenir une partie capillaire très fine de 10 à 15 millimètres de long (*e*) dont l'extrémité est ensuite parfaitement sectionnée et doit être ouverte, ce dont on s'assure à la loupe avant de faire la pesée.

Fig. 16. — Préparation d'une ampoule pour la pesée des liquides (Grandeur naturelle).

a) une gouttelette de verre est rassemblée puis étirée (*b*); *c*) tube précédent divisé en 2 parties égales; *d*) cristal de ClO^3K fixé par fusion au fond du tube; *e*) l'extrémité ouverte du tube vient d'être étirée en pointe capillaire (1re pesée); *f*) ampoule après introduction du liquide et fermeture de la pointe à la flamme (2e pesée); *g*) ampoule au moment de l'introduction dans le tube à combustion.

La pesée faite au millième de milligramme, on chasse l'air de l'ampoule en chauffant la partie vide avec précaution, car le chlorate de potasse ne doit pas fondre, puis on enfonce la pointe dans le liquide qui monte progressivement au fur et à mesure du refroidissement. Pour faire arriver jusqu'au fond de l'ampoule le liquide qui y a pénétré, on la saisit, la pointe en haut, la poignée en bas, entre le pouce et l'index et on frappe à petits coups le poignet contre le genou; on y parvient encore mieux en saisissant l'ampoule entre les trois premiers doigts de telle sorte que la pointe soit dirigée vers le creux de la main, puis on abaisse le bras, maintenu tendu, rapidement et à plusieurs reprises. Il est également simple et rapide de faire tourner l'ampoule pendant quelques secondes dans une centrifugeuse à main. Comme quelques gouttelettes de liquide restent adhérentes à la paroi dans le corps de l'ampoule et dans la partie capillaire, on doit les chasser soigneusement en faisant passer plusieurs fois et rapidement la partie vide de l'ampoule au-

dessus de la flamme, sans quoi des pertes se produiraient plus tard, inévitablement, au moment de l'ouverture de l'ampoule. L'extrêmité de la pointe est ensuite fermée à la flamme et arrondie en forme de boule (*f*) ; puis on pèse l'ampoule. La différence des 2 pesées donne le poids du liquide introduit, avec une approximation de 3 décimales.

Les liquides peuvent être pesés de cette façon, non seulement pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, mais encore pour ceux d'azote, de soufre et de d'halogènes ; pour ce dernier, on remplace le chlorate de potasse par du nitrate d'ammoniaque.

Dans ces dosages (sauf celui de l'azote), on introduit la substance dans le tube à combustion de la manière suivante : on coupe la poignée de l'ampoule, on fait sauter avec l'ongle l'extrêmité de la pointe et on place l'ampoule sur une lame de platine longue et étroite — portée préalablement au rouge — dans la position représenté en *g* ; puis on introduit la lame de platine dans le tube à combustion et on la fait glisser au moyen d'un agitateur jusqu'à la place qu'elle doit occuper. Tout ceci doit être fait très rapidement.

Pour le dosage de l'azote, l'ampoule est placée à l'intérieur d'un tortillon en toile de cuivre oxydé ; nous y reviendrons au moment de ce dosage.

Tout dernièrement, grâce à une modification très simple, j'ai pu étendre ces dosages aux liquides très volatils à point d'ébullition peu élevé (1) et obtenir pour ces corps des résultats corrects. Pour cela il est nécessaire de donner au corps de l'ampoule, comme à la pointe, une longeur de 50 millimètres. Le remplissage s'effectue en maintenant l'ampoule presqu'horizontalement pendant qu'on plonge l'extrêmité de la pointe dans le liquide. On échauffe le corps de l'ampoule avec les doigts, puis on le met au contact d'un mélange réfrigérant placé sur un verre de montre. On introduit alors l'ampoule dans un tube de centrifugeuse rempli de mélange réfrigérant, on centrifuge rapidement et on ferme la pointe à la flamme pendant que l'ampoule repose encore dans le mélange réfrigérant. L'ampoule est donc introduite fermée et munie de sa poignée dans le tube à combustion, ce qui premièrement évite toute perte au moment de l'introduction et secondement empêche une vaporisation

(1) En collaboration avec le Dr Georgios Pétridis d'Alexandrie.

instantanée du liquide, laquelle aurait pour conséquence un retour en arrière, jusqu'au bouchon, des vapeurs dégagées.

Lorsque le bouchon a été remis en place et que l'oxygène passe régulièrement, on refroidit à l'aide du mélange réfrigérant l'endroit du tube de combustion où se trouve le liquide ; au bout de quelques instants, on ouvre d'une façon très simple la pointe de l'ampoule en plaçant au-dessous le brûleur allumé. La pression régnant à l'intérieur de l'ampoule suffit pour que la pointe s'ouvre d'elle-même sous l'effet du ramollissement. On enlève alors le mélange réfrigérant, et l'ampoule se vide progressivement. Pour terminer, on chauffe quelques instants la place où se trouve le chlorate de potassium afin de chasser les dernières traces de substance qui pourraient y subsister.

Nous avons de cette manière pu analyser de l'éther avec des résultats toujours satisfaisants ; il en a été de même pour le chlorure d'éthyle, mais ici les chiffres obtenus sont restés un peu inférieurs à la théorie, ce que j'attribue à une impureté présente dans la préparation employée.

MARCHE DE L'ANALYSE

On commence par enlever le bouchon du tube à combustion, on nettoie l'embouchure du tube avec de l'ouate enroulée autour d'une allumette et on remet le bouchon en place.

On allume la rampe et on la règle de manière à obtenir une petite flamme bleue ; on fait passer un courant d'air, puis on chauffe la grenade, avec le brûleur pour gagner du temps, jusqu'à ce que le cymène entre en ébullition : on allume alors le microbrûleur.

Ceci fait, on ouvre la coulisse et les 2 portes latérales de la balance, on essuie les appareils d'absorption (1), débarrassés de leurs capuchons, avec la flanelle humide et les deux peaux de chamois et on les pose, pour les laisser refroidir, sur leur support placé à côté de la balance.

Pesées. — On pèse la nacelle, d'abord vide, puis contenant la substance.

Dans le cas des corps hygroscopiques dont la dessiccation aurait été faite la veille, on pèse de nouveau le tube à pesée con-

(1) Effectuer leur remplissage la veille de préférence.

tenant la nacelle et la substance et on détermine, en tenant compte d'un déplacement éventuel du zéro, l'accroissement de poids qui s'est produit, pour pouvoir le déduire ultérieurement dans le calcul de la teneur en hydrogène.

Pendant que refroidissent les appareils d'absorption, on augmente la flamme de la rampe de manière à porter le tube à combustion au rouge sombre, puis on chauffe sa partie vide en déplaçant progressivement le brûleur mobile jusqu'à la rampe et en commençant à 70 millimètres du bouchon de caoutchouc.

On remplace le courant d'air par un courant d'oxygène et l'on vérifie en consultant une montre le nombre de bulles qui passent en 10 secondes ; s'il est nécessaire, on modifie la position du régulateur jusqu'à ce que l'on obtienne la vitesse exigée (3 à 4 cm^3 à la minute), c'est-à-dire la fréquence des bulles correspondant à cette vitesse, fréquence que l'étalonnage du compte-bulles à fait connaître.

On procède maintenant à la pesée des appareils d'absorption (1) ; chaque tube une fois placé sur les crochets du plateau de la balance et la cage refermée, on attend 2 minutes avant de faire la lecture (2).

Les deux tubes sont immédiatement reliés entre eux au moyen d'un des deux raccords (3) préparés à cet effet ; le second raccord — le plus petit — est adapté à l'extrémité libre du tube de chlorure de calcium.

Puis on porte ces tubes et le dessiccateur contenant le bloc de cuivre sur lequel repose la nacelle à l'endroit où a lieu la combustion.

On joint d'abord le tube de chlorure de calcium au bec du tube à combustion, on s'assure que dans chaque jonction les extrémités des tubes de verre sont bien en contact, et on relie le tube de chaux sodée au petit tube desséchant, adapté au flacon de Mariotte.

On enlève alors le bouchon de caoutchouc du tube à combustion et on recule le tube en U et son support ; on prend le bloc de cuivre d'une main, on le place au contact de l'embouchure du tube à combustion et au-dessous, et de l'autre main on saisit la nacelle avec les pinces, on l'introduit dans le tube et on la

(1) A 0mg, 005 près.
(2) Cette attente est surtout importante pour le tube de chaux sodée.
(3) Voir page 47 la préparation de ces raccords.

pousse avec un agitateur très propre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus entre elle et le chargement du tube qu'un espace de 10 à 15 millimètres. Pour refermer le tube à combustion, on dégage légèrement le tube capillaire du bouchon, on remet celui-ci en place et on y introduit à nouveau le tube capillaire.

On peut s'assurer qu'il n'y a pas de grosses fuites en tournant le robinet à 3 voies de 45 degrés, puis on abaisse le levier du flacon de Mariotte et on attend quelques instants pour voir si les bulles cessent de s'y dégager. Remarquons qu'en microanalyse, un niveau sensiblement constant du liquide dans le tube capillaire intérieur du flacon n'est pas une preuve de l'étanchéité absolue des jonctions. Dans le cas, qui se présente rarement, où les bulles continueraient à se dégager, le plus prudent est de sortir la substance du tube avant de rechercher la fuite.

On s'assure ensuite que le tube du régulateur à oxygène est complètement rempli de gaz, et, après avoir replacé le robinet à 3 voies dans sa position primitive et le levier du flacon à son repère, on contrôle à nouveau le nombre des bulles qui passent en 10 secondes dans le compte-bulles ; s'il avait varié on agirait en conséquence sur le levier.

On place l'étrier de cuivre de la grenade sur les deux étranglements du tube de chlorure de calcium pour empêcher la condensation de vapeur d'eau à cet endroit, puis on entoure le tube de chaux sodée sur toute la longueur de sa charge intérieure d'une flanelle imbibée d'eau froide et enroulée de façon à former double épaisseur.

Combustion. — On commence par placer le petit tortillon de toile métallique de façon que son extrémité avant soit exactement à la hauteur de la poignée de la nacelle et on le chauffe avec le brûleur ouvert en grand (fig. 6).

Le chauffage se traduit immédiatement par une diminution de la fréquence des bulles, mais au bout de peu de temps elle reprend sa valeur primitive.

Il suffit de quelques minutes en général pour voir les parcelles de la substance les plus voisines de la partie chauffée se volatiliser, se sublimer ou se carboniser. C'est seulement lorsque ce phénomène a complètement cessé que l'on avance le brûleur de quelques millimètres, tout en avançant d'autant le tortillon vers la nacelle. On doit craindre d'aller trop rapidement car de grandes quantités de vapeur pourraient se dégager brusquement,

ce qui se traduirait par un arrêt complet du courant gazeux au compte-bulles : d'où retour de vapeurs vers le bouchon de caoutchouc et de grosses pertes comme conséquence.

Chaque avance simultanée du brûleur et du tortillon a pour corollaire une diminution de la fréquence des bulles. Il est donc de toute nécessité de demeurer dans la position atteinte jusqu'à ce que la fréquence des bulles soit redevenue normale et l'on doit diriger son attention à la fois sur la substance et le compte-bulles.

Certains corps contenant de l'azote et dont le carbone est très difficile à brûler (1) donnent des difficultés considérables en macroanalyse; au contraire, dans ce dosage microanalytique ils brûlent très facilement sans laisser de résidu, si l'on emploie un petit artifice qui consiste à éloigner le brûleur après un long chauffage, laisser refroidir la nacelle, puis la porter au rouge de nouveau : alors les parcelles de charbon résiduelles brûlent sans difficulté, la plupart du temps par apparition d'une pluie d'étincelles.

Lorsque tout a été brûlé et qu'en observant toutes les mesures indiquées le brûleur est arrivé au contact de la rampe, on place le tube du régulateur à air (qui doit être complètement rempli d'air) dans une position telle qu'il soit enfoncé d'environ 10 à 20 millimètres plus profondément que celui à oxygène. Puis on tourne le robinet à 3 voies pour faire passer de l'air dans le tube à combustion.

A partir de ce moment, on recueille dans une éprouvette graduée l'eau qui s'écoule du flacon de Mariotte.

On chauffe ensuite à nouveau la partie vide du tube à combustion en déplaçant progressivement et plus rapidement le brûleur ouvert en grand et en ayant soin de commencer à environ 70 millimètres du bouchon.

Lorsque 100 cm³ d'eau se sont écoulés (2), on peut être certain que la totalité de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau est passée dans les appareils d'absorption. Toutefois, pour les corps très riches en hydrogène (plus de 10 %), il est à recommander de laisser au moins 5 minutes de plus le tube de chlorure de

(1) Il se sépare une masse charbonneuse qui contient de l'azote et brûle difficilement.

(2) Lorsque l'on dispose d'une seconde nacelle et que l'on fait les combustions en série, on pèse pendant le passage de l'air la substance pour la combustion suivante.

calcium en relation avec le tube à combustion. Mais cette attente supplémentaire est devenue inutile depuis l'emploi de bioxyde de plomb déposé sur amiante.

La combustion dure en moyenne de 20 à 25 minutes jusqu'à ce moment.

Si l'on dispose de raccords dont on soit sûr, on peut se risquer à entreprendre l'analyse sans flacon de Mariotte. On opère d'une façon analogue, en observant les mêmes règles, mais on fait passer à la fin le courant d'air à la vitesse de 4 à 5 cm³ pendant 10 minutes (le maintenir 5 minutes de plus pour les corps ayant 10 % d'hydrogène ou plus).

Avant d'enlever les appareils d'absorption, on relève le levier du flacon de Mariotte et on rompt la jonction du petit tube desséchant avec le tube de chaux sodée ; puis on éloigne l'étrier qui s'appuyait sur le tube de chlorure de calcium et la flanelle humide qui entourait le tube de chaux sodée.

Ensuite, tout en maintenant d'une main le tube à combustion, on défait la jonction du tube de chlorure de calcium avec lui et on porte à la balance les deux appareils d'absorption, toujours reliés entre eux par leur raccord intermédiaire ; on les nettoie, les essuie comme il a été dit et on les place sur leur support pour qu'ils refroidissent.

Pendant ce temps, on retire la nacelle du tube à combustion au moyen d'un agitateur à l'extrémité duquel est soudé un petit fil de platine formant crochet (1), puis on la pèse si l'on a à déterminer le résidu ou les cendres. Sinon, on la chauffe aussitôt dans de l'acide nitrique étendu et on la porte au rouge avant de la peser et d'y placer la substance pour l'analyse suivante. Les 15 minutes écoulées, on pèse les appareils d'absorption qui sont prêts (2), comme le tube à combustion, pour une nouvelle analyse. De cette façon les analyses se succèdent sans interruption, chacune demandant en moyenne de 40 à 45 minutes.

Si l'on a à analyser des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, après avoir pesé la substance dans la nacelle on la recouvre d'un peu de bichromate de potasse pris sur la pointe d'un canif. Ce bichromate doit être soumis auparavant à 3 cris

(1) Rétablir à ce moment le courant d'oxygène si l'on a à faire une autre combustion.

(2) La pesée finale servant de pesée initiale pour la combustion suivante.

allisations obtenues par refroidissement rapide afin d'avoir de rès petits cristaux ; on le chauffe ensuite presque jusqu'à fusion et, après l'avoir pulvérisé si cela est nécessaire, on le conserve à demeure sur l'acide sulfurique. La combustion de la ubstance se fait en chauffant la nacelle avec de très grandes récautions pour éviter les projections de bichromate fondu et ne pas souiller le tube. Aussi est-il à recommander quand on a réquemment de tels sels à analyser d'employer dans ce but un ube à combustion déjà vieux et presque hors d'usage. Après la ombustion, on nettoie la nacelle en la chauffant dans un creuset le platine avec du sulfate de potasse et de l'acide sulfurique concentré.

Dans le cas des sels de platine, d'or et d'argent, la pesée du ésidu dans la nacelle donne directement le poids du métal.

Le dosage du cuivre dans les sels de cuivre peut s'effectuer égaement, mais en opérant prudemment de façon à empêcher toute séparation de cuivre métallique due à un défaut d'oxygène. Le ésidu est exclusivement de l'oxyde de cuivre qui sera facilement enlevé par dissolution dans l'acide nitrique étendu. Si à un moment quelconque, il s'est formé du cuivre métallique, on doit craindre la formation d'un alliage avec le platine et un résultat trop faible dans le dosage du cuivre, sans préjudice de l'état de la nacelle.

Le dosage du fer dans les sels de fer n'offre aucune difficulté ; le résidu est du sesqui-oxyde Fe^2O^3.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE AVEC EMPLOI DU GAZOMÈTRE A MERCURE

Pour être complet, et parce que la chose présente un intérêt historique, je voudrais revenir sur les premières recherches qui m'avaient permis de doser le carbone et l'hydrogène dans de petites quantités de substances organiques.

Par suite d'une longueur insuffisante du chargement du tube à combustion, les gaz étaient incomplètement brûlés. Il avait donc été nécessaire de recueillir ces gaz, au sortir du tube à acide carbonique, dans un gazomètre à mercure pour pouvoir les envoyer de nouveau dans le tube à combustion.

En toute rigueur, ce procédé n'est pas absolument équivalent

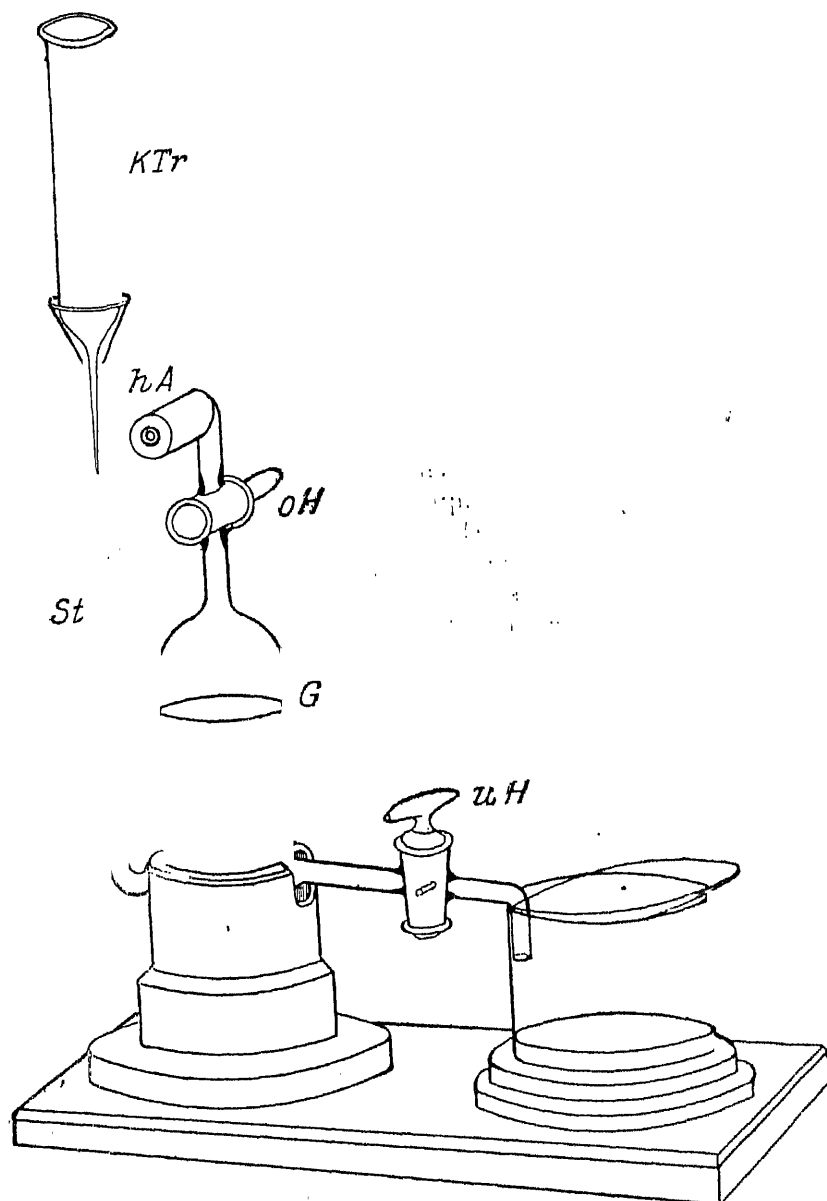



Fig. 17. — Gazomètre à mercure (1/2 Grandeur naturelle).

à ceux dans lesquels le chargement intérieur du tube à combustion est suffisant pour assurer une oxydation complète, car les gaz de la combustion recueillis dans le gazomètre après leur premier passage dans le tube de potasse sont totalement privés d'acide carbonique et l'on peut supposer des cas tout à fait exceptionnels où l'enlèvement d'un des produits de la réaction serait plus favorable à une oxydation totale de ces gaz que l'accroissement de la charge du tube à combustion.

Abordons maintenant la description et le fonctionnement du gazomètre à mercure (fig. 17) : il se compose d'un vase cylindrique d'une capacité d'environ 100 à 120 cm³. La partie supérieure, rétrécie, porte un robinet en verre dont l'autre branche est terminée par un tube de 3 mm, 5 de diamètre, courbé à angle droit. La partie inférieure porte un robinet pour l'écoulement du mercure et, opposé à celui-ci, un tube de 200 millimètres de long, de 7 millimètres de large, dirigé vers le haut et terminé par une partie évasée en forme d'entonnoir. Le gazomètre est monté sur un socle de bois de telle manière que l'extrémité horizontale du tube porté par le robinet supérieur se trouve exactement à la hauteur du bec du tube à combustion (hauteur : 215 millimètres). Sur le même socle est placé un cristallisoir où l'on recueille le mercure. Comme accessoire, on dispose d'un entonnoir capillaire, simple tube de verre épais de 20 millimètres de diamètre et 100 millimètres de long, dont l'extrémité étirée doit être suffisamment fine pour que l'écoulement de la totalité du mercure à travers l'entonnoir, placé comme l'indique la figure 17, demande au moins 20 minutes.

L'emploi de ce gazomètre peut s'expliquer en peu de mots, étant donné ce qui a été dit précédemment sur le dosage du carbone et de l'hydrogène :

Les appareils d'absorption étant en place et la substance dans le tube à combustion, on met en circuit le gazomètre, complètement rempli de mercure, en engageant l'extrémité du tube de chaux sodée dans la moitié libre du raccord de caoutchouc porté par le tube *ad hoc* du gazomètre. Ceci fait, on ouvre d'abord le robinet supérieur du gazomètre, puis le robinet inférieur de façon qu'il s'écoule au plus 2 gouttes de mercure par seconde.

Le tube ascendant du gazomètre permet à tout moment de contrôler la pression qui règne à l'intérieur du gazomètre et dans les appareils d'absorption. On a vu déjà que la pression ne

doit jamais être supérieure à la pression atmosphérique, par conséquent le ménisque dans le tube ne doit à aucun moment dépasser le niveau du mercure dans le gazomètre; par contre, il ne doit pas descendre pendant la combustion à plus de 5 millimètres au-dessous, ce qui correspond à une différence de niveau de 60 millimètres d'eau, dépression moyenne que l'on a généralement par l'usage du flacon de Mariotte.

La combustion de la substance se fait de la façon habituelle. Au moment où l'absorption de l'acide carbonique devient maximum, la pression dans le gazomètre se met à baisser rapidement; on est donc dans l'obligation, pour éviter une dépression trop forte, de fermer le robinet d'écoulement du mercure jusqu'à ce que le niveau dans le tube commence à s'élever; on laisse alors le mercure s'écouler de nouveau à la vitesse de 2 gouttes par seconde.

Quand la substance a été totalement brûlée et la partie vide du tube à combustion chauffée une deuxième fois par déplacement du brûleur, on ferme les 2 robinets du gazomètre, puis on retire le tube en U (qui porte le compte-bulles) en même temps que le raccord qui le reliait au tube thermométrique Th (fig. 5). Après quoi, on défait la jonction du gazomètre avec le tube à chaux sodée en maintenant le raccord intermédiaire sur le tube du gazomètre. On transporte celui-ci de l'autre côté du tube à combustion et on le relie au tube thermométrique.

Pour envoyer de nouveau dans le tube à combustion les gaz ainsi rassemblés, on ouvre le robinet supérieur du gazomètre et on verse dans l'entonnoir capillaire le mercure qui s'est écoulé ce qui chasse les gaz à une vitesse uniforme dans le tube à combustion.

Quand le gazomètre est de nouveau rempli de mercure, on rétablit l'état de choses antérieur, c'est-à-dire, d'une part la jonction du tube en U avec le tube thermométrique et d'autre par celle du gazomètre avec le tube à chaux sodée. On fait passer de l'air et on laisse le gazomètre se vider entièrement de mercure à la vitesse de 2 gouttes par seconde. Les appareils d'absorption peuvent alors être enlevés; ils sont prêts pour la pesée.

IV

LE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'AZOTE DANS DE TRÈS PETITES QUANTITÉS DE SUBSTANCES ORGANIQUES

MICRO-DUMAS

Historique. — Dans mon premier mémoire (1) sur la microanalyse élémentaire quantitative des substances organiques, j'avais exposé en détails un procédé de dosage de l'azote dans lequel il fallait défalquer 10 % du volume de gaz recueilli pour obtenir des chiffres d'azote exacts.

Primitivement, j'avais rapporté la cause de cet excès systématique uniquement au volume de liquide (2) adhérant à la paroi de la tige du microazotomètre, volume qui doit être retranché du volume lu pour avoir le volume vrai du gaz et qui n'est pas négligeable pour d'aussi petites capacités. Plus tard, des déterminations directes, faites sur des tubes exactement semblables à la tige graduée du microazotomètre, ont montré que l'adhérence de la potasse n'intervient que dans la proportion de 2 % en chiffres ronds (exactement : 1,70 %).

Ces déterminations ont été faites de la façon suivante : des tubes fermés à une extrémité et identiques à la tige de l'azotomètre étaient remplis :

une 1re fois avec de l'eau s'écoulant d'une burette permettant d'apprécier le 1/100e de cm^3 (3) ;

une 2e fois, après séchage préalable, avec de la lessive de potasse à 50 % ;

une 3e fois, après écoulement de la potasse, avec de l'eau s'écoulant de la burette.

(1) *Loc. cit.*

(2) Lessive de potasse à 50 %.

(3) Par exemple, celle employée pour le micro-Kjeldahl.

La différence entre les 2 volumes d'eau écoulée a été en moyenne de 1,70 °/₀ du volume de ces tubes.

Le Dr W. Brunner, qui a étudié attentivement cette question, a pu déterminer par voie gravimétrique l'influence du volume de liquide adhérant à la tige de l'azotomètre : il lui a trouvé pour valeur 1,50 °/₀ et il a montré, en outre, qu'en raison de l'influence de la tension du liquide, la correction totale à faire était de 2 °/₀.

Il restait donc dans le dosage de l'azote un excès de 8 °/₀ du volume de gaz dégagé dû à d'autres causes et encore inexpliqué. De nombreuses expériences m'ont fait connaître peu à peu toutes les influences en jeu et leur proportionnalité à la quantité d'azote dégagé, par suite à la quantité de matière employée ; ce qui m'a permis de les éliminer complètement et de créer une méthode de dosage exempte de toute correction empirique, que j'ai appelée « micro-Dumas exact » par opposition à l'ancienne « méthode rapide » qui, bien qu'empirique, donnait cependant employée par des mains exercées, des résultats parfaitement exacts.

Dans cette méthode rapide, certains corps exempts d'azote, comme le charbon de sucre, employés en petite quantité (quelques milligrammes), donnaient lieu à un dégagement gazeux supérieur au volume total de la partie graduée du microazotomètre. Si on augmentait la quantité initiale de substance et surtout si l'on opérait la combustion plus rapidement, on recueillait des quantités considérables d'un gaz brûlant avec une flamme bleue et qui, dissous dans une solution étendue d'hémoglobine, fournissait une solution ayant les propriétés et donnant les réactions de la carboxyhémoglobine. Il était donc à présumer que dans la méthode rapide, l'azote recueilli contenait également de l'oxyde de carbone dont il s'agissait de démontrer la présence. Pour cela, des combustions de corps azotés furent faites en suivant cette fois exactement les prescriptions de la méthode rapide, mais les gaz, au lieu d'être recueillis dans l'azotomètre, passaient dans une solution d'hémoglobine ; les réactions de la carboxyhémoglobine essayées ensuite sur cette solution furent positives.

L'excès de volume obtenu dans la méthode rapide étant de 10 °/₀, dont 2 °/₀ dus à l'adhérence de la solution de potasse, il en résulte que 8 °/₀ provenaient du dégagement d'oxyde de carbone, et peut-être aussi d'un autre gaz, car on ne pouvait *a priori* exclure la possibilité de la coexistence d'oxygène.

C'est pourquoi il y avait lieu de s'assurer si en dehors d'une trop courte durée de contact des gaz combustibles et des vapeurs avec le chargement du tube, la spirale de cuivre n'était pas une des causes de l'excès de volume, comme cela résulte de l'expérience suivante :

On introduit dans un petit tube à combustion une spirale de cuivre réduit, on déplace l'air par un courant d'acide carbonique (produit par l'appareil de Kipp), on chauffe avec précaution la spirale pour chasser les gaz que le cuivre aurait pu absorber et on laisse refroidir celle-ci dans le courant d'acide carbonique. On établit ensuite la jonction du tube avec le microazotomètre ; les bulles qui s'y élèvent se réduisent rapidement à très petit volume et deviennent à peine visibles, microscopiques. Si maintenant on replace le brûleur au-dessous de la spirale de cuivre, on voit immédiatement la grosseur des bulles augmenter et l'on arrive à obtenir au bout de quelque temps un résidu dont on peut mesurer le volume. Ce phénomène est dû à une modification de l'état d'équilibre entre l'acide carbonique d'une part, l'oxyde de carbone et l'oxygène d'autre part, modification provoquée par la spirale de cuivre portée au rouge. Comme l'intensité de ce phénomène dépend de la spirale de cuivre employée, il y a apparence que le phénomène lui-même est causé par la présence d'impuretés contenues dans le cuivre, son intensité dépendant de la plus ou moins grande quantité de ces impuretés : le zinc en particulier.

Cette modification de l'état d'équilibre entre l'acide carbonique d'un côté, l'oxyde de carbone et l'oxygène de l'autre, subsiste si le tube contient au lieu de cuivre métallique seul, une égale quantité d'oxyde de cuivre placé en arrière de la spirale, c'est-à-dire du côté de l'entrée du gaz carbonique.

Mais le résultat est tout autre si l'on met *en avant* de la masse de cuivre métallique une quantité plus grande d'oxyde de cuivre et si de plus, cette partie du tube voisine de l'orifice de sortie du courant gazeux se trouve également au-dessus de la flamme, car il se produit dans ces conditions favorables de température une oxydation complète de l'oxyde de carbone qui avait pris naissance : que le tube soit chauffé ou non, il ne s'élève plus alors dans le microazotomètre que des bulles extrêmement petites, lesquelles ne donnent au bout d'une demi-heure d'expérience qu'un résidu inappréciable.

Si l'on tolère pour ces bulles un diamètre de 0 mm, 2 — ce qui

est facile à réaliser, un appareil de Kipp convenablement monté permettant d'obtenir des bulles encore plus petites — chaque bulle a un volume de 0 mm³, 004 donc 250 bulles un volume de 1 mm³ = 0 cm³, 001. Par conséquent, en les laissant s'élever à raison d'une par seconde, on n'obtiendrait au bout d'une heure qu'un volume de 0 cm³, 014.

Ce phénomène avait déjà été observé précédemment par différents expérimentateurs, qui recommandaient, dans le dosage de l'azote par la méthode de Dumas, de placer en avant de la spirale de cuivre réduit un tortillon en fil de cuivre préalablement oxydé ; ils signalaient en effet qu'à la fin de chaque dosage ce tortillon était toujours plus ou moins réduit et que les chiffres trouvés étaient bien plus exacts, car la fin de l'analyse n'était plus appréciée d'une façon arbitraire ; autrement dit, les bulles redevenaient à la fin aussi petites qu'au début même de l'analyse.

La conséquence de ces expériences fut l'abandon définitif de la spirale de cuivre placée à une extrémité du tube, et le cuivre réduit fut déplacé vers le milieu de celui-ci, ce qui allait encore présenter un autre avantage. Il est en effet certain aujourd'hui qu'il peut se produire du protoxyde d'azote au cours de la combustion des substances organiques par la méthode de Dumas. Pour le résultat analytique, ce fait est sans importance en soi car le protoxyde d'azote occupe le même volume que l'azote qu'il renferme ; mais comme il se dissocie à une très haute température en azote et oxygène, le volume obtenu deviendrait en ce cas supérieur à celui correspondant à l'azote contenu dans le protoxyde primitif (2 vol. N^2O fournissant 2 vol. N + 1 vol. O).

Il est évident que cette dissociation sera maximum dans la partie la plus chaude du tube à combustion et qu'à une telle température le cuivre métallique absorbera avec la plus grande efficacité l'oxygène mis en liberté.

Une première preuve de l'exactitude d'une telle supposition repose sur les résultats de nombreuses expériences faites d'abord fortuitement, puis à dessein, après discernement de ces phénomènes : des dosages d'azote effectués sur différentes substances, en particulier l'azobenzène, ont donné des chiffres trop forts jusqu'à 1 % au-dessus de la théorie, chaque fois qu'ont été employées des quantités trop faibles ou insuffisamment chauffées de cuivre métallique, c'est-à-dire lorsque la durée de contact des gaz avec celui-ci était trop courte ; au contraire, les chiffres

obtenus après défalcation de 2 % du volume d'azote lu, devinrent exacts dès que la quantité de cuivre employée fût à la fois suffisante et placée dans la partie la plus chaude du tube.

Une autre preuve, plus convaincante encore, *de l'efficacité d'une masse relativement grande de cuivre métallique placée dans la partie la plus chaude du tube entre deux couches plus longues d'oxyde* est donnée par les résultats des dosages de l'azote dans des corps difficilement combustibles : ceux-ci, d'abord mélangés puis brûlés avec une grande quantité de chlorate de potasse, dont le but est de détruire totalement la matière charbonnée qui se sépare, donnent des chiffres exacts malgré les grandes quantités d'oxygène mises en liberté, car une grande masse de cuivre portée au rouge est pour l'oxygène une barrière absolument infranchissable.

Remarquons encore que les phénomènes précédents se produisent également si le tube, rempli uniquement d'oxyde de cuivre, est successivement fortement chauffé puis refroidi : les bulles qui s'élèvent dans l'azotomètre deviennent toujours plus grosses pendant le chauffage du tube, puis diminuent ensuite pendant le refroidissement consécutif, jusqu'à donner un résidu imperceptible ; ceci ne peut s'expliquer que par une dissociation sensible du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène sous l'action de la température, la vitesse du gaz ne permettant pas à ceux-ci de se recombiner, par suite de leur refroidissement trop rapide.

D'ailleurs, des recherches semblables ont été faites dans le même but et depuis longtemps sur l'ancienne méthode de Dumas et l'on sait que dans celle-ci, même au cours d'expériences à blanc, un chauffage par trop excessif du tube provoque, si la vitesse du gaz carbonique est trop grande, le dégagement d'un résidu gazeux d'autant plus considérable qu'on prolonge ce chauffage plus longtemps.

Ces dernières recherches conduisent à la conclusion que la partie du tube à combustion remplie d'oxyde de cuivre doit dépasser la rampe de quelques centimètres ; les gaz qui y circulent subissent ainsi une chute de température progressive permettant l'oxydation de l'oxyde de carbone qui a pu se former.

Ce sont toutes ces observations qui ont permis d'établir les règles à suivre pour le remplissage et le chauffage du tube, afin d'être certain de dégager la totalité de l'azote contenu dans une substance organique et d'obtenir ce gaz pur, ce qui élimine tout

calcul empirique et arbitraire. Il est remarquable que de nombreuses causes d'erreurs dûes à ces diverses influences et entrevues seulement par quelques-uns, n'aient été véritablement reconnues qu'au cours de l'élaboration d'une méthode microanalytique. Ces règles appliquées ensuite à la macroanalyse à titre d'essai ont donné les meilleurs résultats.

La constitution du chargement du tube à combustion n'est pas seule importante : la vitesse à laquelle l'azote se dégage joue aussi un très grand rôle. Si l'on règle ce dégagement de telle façon qu'une bulle seulement s'élève toutes les 2 secondes dans l'azotomètre, les chiffres que l'on obtiendra pour l'azote seront exacts, c'est-à-dire que le volume calculé en retranchant du volume lu 2 % de sa valeur pour tenir compte de l'adhérence de la potasse, représente bien le volume de l'azote dégagé dans la combustion de la substance organique. Mais si la fréquence des bulles augmente, si elle dépasse de beaucoup une bulle toutes les 2 secondes, on obtient alors, même avec un chargement convenable du tube à combustion, des chiffres d'azote un peu forts, ce qui veut dire que le volume obtenu en diminuant de 2 % le chiffre fourni par la lecture ne représente pas uniquement l'azote provenant de la combustion ; un autre gaz est mélangé à lui : manifestement de l'oxyde de carbone, qui, par suite de la rapidité du courant gazeux, n'a pas été en contact avec le chargement du tube pendant un temps suffisant pour permettre son oxydation. Cette erreur serait encore plus considérable, comme nous venons de le voir, si le cuivre était placé à l'extrémité du tube à combustion.

D'après ce qui précède, nous sommes en mesure d'expliquer maintenant la proportionnalité rigoureuse qui existait dans l'ancienne méthode rapide entre la correction empirique de volume (10 %) et ce volume proprement dit : le volume des gaz en excès dépend des conditions plus ou moins favorables à leur formation (1) et de la durée de contact des produits de la combustion avec le chargement du tube ; or cette durée dépend de la longueur et de la section du tube, mais surtout de la vitesse de formation des gaz : comme la vitesse du dégagement gazeux est réglée d'après la fréquence des bulles exemptes d'acide carbonique,

(1) Plus favorables si on emploie une spirale de cuivre placée à l'extrémité du tube à combustion.

cette vitesse de formation ne dépend que de la quantité d'azote mise en jeu, c'est-à-dire de la quantité de substance introduite.

J'ai déjà fait remarquer précédemment qu'en augmentant dans la méthode de Dumas le chauffage du tube et la vitesse du courant gazeux, on obtenait, même dans les expériences à blanc, des quantités de gaz croissant avec le temps. Pourquoi donc obtient-on dans le dosage de l'azote par cette méthode, malgré un chargement en principe désavantageux du tube à combustion et sans attention particulière, des chiffres satisfaisants, alors que les recherches microanalytiques que je viens de décrire ont dévoilé l'importance primordiale, d'une part d'un chargement convenable du tube et d'autre part d'une durée minima de contact des gaz avec ce chargement ? Celà me paraît ne tenir qu'à la différence de capacité des tubes à combustion. L'ancien tube garantit en effet une plus longue durée de contact des gaz de la combustion avec son contenu ; mais une autre considération intervient également : d'après les lois de la théorie cinétique des gaz, les molécules de gaz à poids moléculaires différents ont des vitesses de diffusion différentes, la vitesse de diffusion d'un gaz étant d'autant plus grande que son poids moléculaire est plus faible. Dans le cas qui nous occupe, l'oxyde de carbone se diffusant plus rapidement que le gaz carbonique et l'oxygène tendra à prendre une certaine avance sur ceux-ci, et si la vitesse du courant gazeux dépasse une certaine limite, il deviendra inévitable que de l'oxyde de carbone non brûlé puisse s'échapper. Il est évident que ce phénomène se fera bien plus sentir dans le tube à combustion court et de faible capacité employé en microanalyse que dans celui plus volumineux de la macroanalyse.

C'est ainsi que nous sommes arrivés vers la fin de 1912 à reconnaître toutes les conditions qui peuvent influer sur le volume d'azote fourni par la combustion d'une substance organique : d'où la possibilité d'y remédier.

Nous avons donc créé une méthode qui dégage *uniquement* l'azote élémentaire des substances organiques et permet d'en mesurer le volume, méthode dans laquelle le chargement du tube à combustion est constitué de façon à empêcher en toute certitude la formation de gaz étrangers et dans laquelle aussi nous avons veillé d'une façon particulière à l'obtention de la durée minimum nécessaire de contact des vapeurs formées avec la partie chauffée au rouge du chargement du tube.

Nombreux sont ceux qui sont venus pratiquer cette méthode

et qui, l'ayant appliquée à des corps de constitutions les plus diverses, l'ont jugée irréprochable. Ajoutons encore comme preuve de son application facile, qu'après avoir été employée des milliers de fois depuis 1912 jusqu'à maintenant, jamais la nécessité d'une modification ne s'est révélée.

Seul M. Dubsky a cru bon d'écarter des mesures de sécurité laborieusement étudiées et de revenir à l'emploi de la spirale de cuivre, placée en position extrême, pour créer, en augmentant le poids de substance initiale, une méthode « semi-microanalytique simplifiée ». Espérait-il passer outre aux raisons que j'ai données, par cette question (1) : « Pourrait-on obtenir à la fin de la combustion des bulles extrêmement petites, si la spirale de cuivre réduit décomposait l'acide carbonique en oxyde de carbone ?» Il semble ainsi oublier que les conditions dans lesquelles on opère pendant toute la durée de la combustion ont plus d'importance pour l'exactitude des résultats que celles observées en fin d'analyse. Aussi est-ce sans crainte que je laisse aux microanalystes le soin de juger si la disposition que j'ai adoptée et les prescriptions que j'ai formulées sont superflues ou si bien au contraire les modifications de Dubsky marquent un retour en arrière.

Voici, par exemple, le jugement porté par Schœller : «... pour le dosage de l'azote, ce que j'ai dit plus haut s'applique également aux « simplifications » apportées par Dubsky : plus grande quantité de matière, spirale de cuivre placée à l'extrémité du tube à combustion... et il me paraît fort contestable que le travail soit réellement plus simple et plus facile que dans la méthode de Pregl. »

Pour exposer cette méthode, nous suivrons exactement la marche du courant d'acide carbonique en montrant à chaque pas les conditions à réaliser. Nous étudierons donc successivement : la préparation de l'acide carbonique pur exempt d'air, son arrivée au tube à combustion, le dégagement de l'azote dans le microazotomètre et la lecture du volume recueilli ; nous indiquerons enfin la marche à suivre pour faire une analyse.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CARBONIQUE : L'APPAREIL DE KIPP

L'acide carbonique employé doit être rigoureusement pur ; ab-

(1) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1917, t. L, p. 1710.

sorbé par une solution de potasse à 50 %, il ne doit donner qu'u résidu à peine visible (bulles microscopiques), aussi une atter

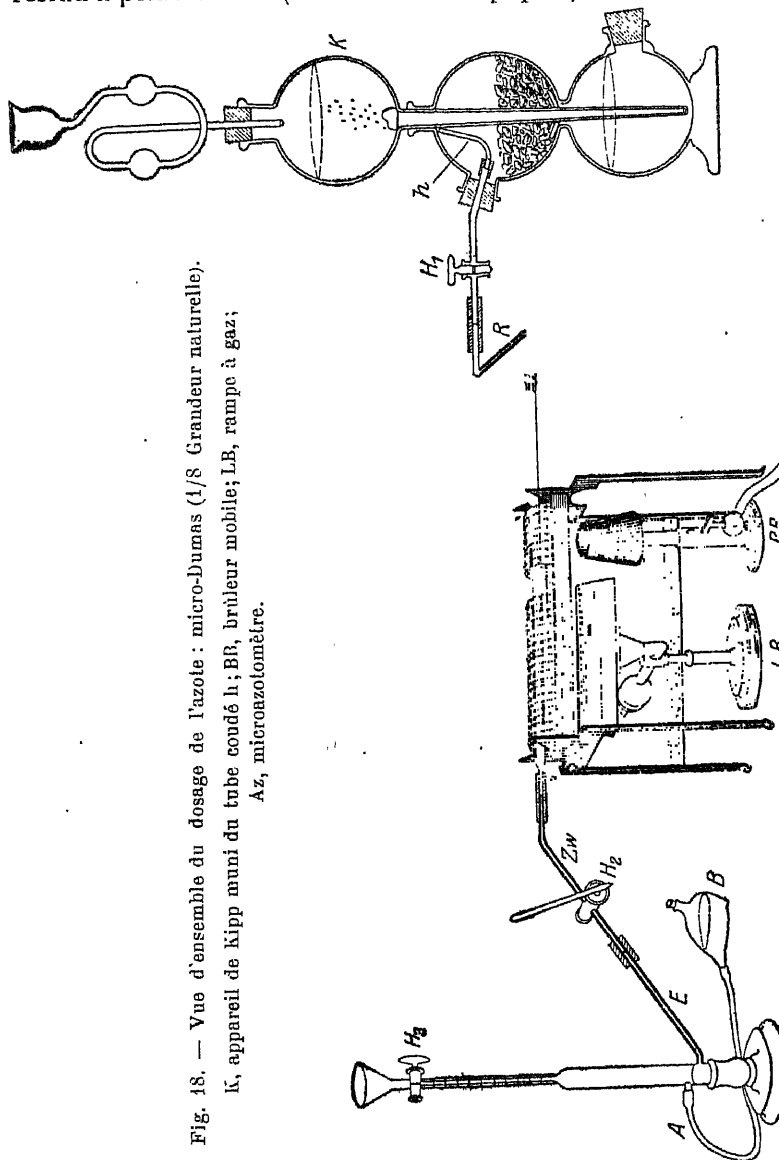



Fig. 18. — Vue d'ensemble du dosage de l'azote : micro-Dumas (1/8 Grandeur naturelle). K, appareil de Kipp muni du tube coudé h ; BR, brûleur mobile ; LB, rampe à gaz ; Az, microazotomètre.

tion spéciale doit elle être portée au remplissage de l'appareil Kipp (fig. 18) et à son utilisation.

Pour pouvoir enlever dès le commencement de la mise en marche de l'appareil de Kipp, et aussi rapidement que possible, l'air qu'il contient, on adapte un tube de verre recourbé à l'extrémité intérieure du tube à dégagement qui passe dans la tubulure de la boule médiane ; de cette façon, le gaz qui se dégagera sera pris à la partie supérieure de cette boule.

Pour charger l'appareil, on emploie du marbre blanc en morceaux de moyenne grosseur préalablement attaqués par un peu d'acide chlorhydrique et lavés ensuite sous un courant d'eau.

On introduit d'abord dans la boule centrale des tubes de verre coupés très courts ou des bouts d'agitateur pour empêcher les morceaux de marbre de pénétrer ultérieurement dans la boule inférieure, puis on remplit complètement de marbre la boule centrale.

On verse ensuite par la tubulure supérieure de l'acide chlorhydrique pur (fumant), étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que la boule inférieure soit remplie totalement et la boule supérieure au tiers ou à moitié.

En ouvrant le robinet H_1 l'air s'échappe de la boule centrale et le dégagement d'acide carbonique commence quand l'acide pénètre dans cette boule.

Le gaz que l'on obtient ne répond paset de loin aux conditions qu'il est nécessaire d'observer dans ce microdosage, car l'acide chlorhydrique contient une quantité importante d'air dissous qui vient souiller le gaz qui se dégage. On fait donc tomber par la tubulure supérieure 2 ou 3 morceaux de marbre, gros comme des noix, qui restent engagés dans la partie effilée ; il se produit immédiatement dans la boule supérieure un abondant dégagement de gaz carbonique, qui entraîne avec lui l'air dissous dans l'acide chlorhydrique de cette boule ; par des ouvertures et fermetures répétées du robinet on y fait constamment parvenir de nouvelles quantités d'acide, et l'air dissous est bientôt chassé.

Un appareil ainsi monté ne donne généralement pas encore un gaz tout à fait conforme aux conditions qu'il doit remplir, car il renferme une certaine quantité d'air, non négligeable, tant à la surface intérieure du verre qu'adsorbée dans le bouchon de caoutchouc ; cet air ne sera cédé qu'après un contact de plusieurs jours avec une atmosphère d'acide carbonique. Le mieux est donc de laisser reposer l'appareil pendant 2 ou 3 jours sans l'utiliser, et après ce laps de temps on introduit encore un morceau de marbre pour parachever l'enlèvement de l'air. Pour les

appareils ayant déjà servi et remis en activité après complet nettoyage puis remplissage immédiat, une telle attente n'est pas nécessaire.

C'est seulement après cette attente de 2 ou 3 jours que l'on constatera que le gaz est presque complètement absorbé par la lessive de potasse, c'est-à-dire que les bulles dégagées diminuent rapidement de volume jusqu'à devenir microscopiques. Si l'on estime à un dixième de millimètre le diamètre des bulles microscopiques, un calcul très simple montre que 2 000 bulles fournissent un volume de 0 cm³, 001 ; dans l'hypothèse d'un diamètre de 2 dixièmes de millimètre, 250 bulles donneraient un volume de 0 cm³, 001.

Lorsqu'après un long usage l'acide est devenu faible, il est à recommander en vidant l'appareil d'éviter toute introduction d'air dans la boule centrale. On y parvient soit en enlevant la boule supérieure après avoir fait monter l'acide dans la boule centrale, soit de préférence en faisant écouler l'acide par la tubulure de la boule inférieure. On se sert de cet acide devenu inactif pour diluer un égal volume d'acide chlorhydrique concentré et pur, car sa grande teneur en chlorure de calcium présente le grand avantage de diminuer la solubilité de l'air dans le mélange.

L'arrivée du gaz carbonique au tube à combustion se fait par un tube capillaire R dont l'extrémité légèrement conique est engagée dans le bouchon de caoutchouc du tube à combustion. L'autre extrémité du tube capillaire est soudée à un tube de même dimension que le tube portant le robinet de l'appareil de Kipp ; la jonction est faite par un raccord de caoutchouc légèrement humecté de glycérine intérieurement et recouvert d'une bande de papier fort enroulée plusieurs fois autour de lui, puis ligaturée pour empêcher tout éclatement du caoutchouc ; les 2 tubes de verre doivent de plus être bout à bout. Le tube capillaire est courbé une ou deux fois à angle droit suivant la place dont on dispose, ce qui en diminue l'encombrement (1).

Pour éviter des déformations possibles du tube à combustion on soutient l'extrémité du tube capillaire au moyen d'un

(1) Pour plus de commodité et pour en diminuer la fragilité, on peut encore placer à la suite du tube R un autre tube capillaire très court dont l'extrémité légèrement conique sera engagée dans le bouchon du tube à combustion.

fil métallique, en forme de V renversé, supendu à un support.

L'emploi d'un microappareil de Kipp a été préconisé par Schœller; d'après la description qu'en donne l'auteur (1) cet appareil doit rendre de grands services et j'ai tenu à le signaler bien que je n'ai pu malheureusement me le procurer. C'est pourquoi j'ai indiqué d'une façon détaillée comment il était possible d'utiliser pour le micro-Dumas l'appareil de Kipp ordinaire qui se trouve dans tous les laboratoires.

Il est intéressant de noter que les caoutchoucs dans lesquels a circulé du gaz ammoniac sont impropres à la confection des raccords: ils provoquent en effet pendant un temps très long des accroissements de la teneur en azote. De même, après un usage prolongé, le raccord qui établit la jonction de l'appareil de Kipp avec le tube à combustion peut être cause d'une infiltration d'air qui se traduit immédiatement par l'obtention de résultats trop élevés. C'est ainsi qu'il y a quelque temps, nous avons obtenu à plusieurs reprises des chiffres trop forts, et comme il s'agissait de composés arsénicaux, nous nous sommes demandés si la combustion des substances à base d'arsenic n'altérait pas l'efficacité du chargement du tube à combustion. J'ai pu me convaincre par la suite que cette erreur accidentelle était dûe uniquement à un défaut d'étanchéité de ce raccord de caoutchouc, devenu vieux et depuis longtemps en usage, et m'assurer que cette microméthode de dosage de l'azote fournit également des chiffres rigoureusement exacts pour les corps dans la constitution desquels entre de l'arsenic.

LE REMPLISSAGE DU TUBE A COMBUSTION

On se sert d'un tube de 400 millimètres de long, identique à celui employé dans le dosage du carbone et de l'hydrogène.

On y introduit un petit tampon d'amiante, préalablement portée au rouge, que l'on pousse avec un agitateur et que l'on presse modérément contre le bec du tube. A la suite, on place de l'oxyde de cuivre en fils (2) sur une longueur de 130 milli-

(1) Schœller. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 25 nov. 1921, n° 94, p. 586.

(2) Les dimensions qui conviennent le mieux sont : diamètre 0 mm, 8 à 1 mm. ; longueur : 4 à 6 millimètres.

nviron et on maintient par un tampon d'amiante modé-
erré cette partie désormais immuable du chargement.
ace le tube sur une grille à combustion et on y fait
ın courant d'hydrogène, lavé au préalable dans une
acide de permanganate ; puis on réduit l'oxyde de
ur une longueur d'environ 40 millimètres, en déplaçant
ivement le brûleur à partir du dernier tampon d'amiante,
tie du tube étant protégée par un petit tortillon de toile
ue de 40 millimètres de long. On laisse ensuite refroidir
lans le courant d'hydrogène.
ut se demander sous quelle forme doit se trouver
le cuivre à employer ; les expériences de ces dernières
n'ont montré qu'il est absolument indifférent d'employer
le de cuivre en fils ou de l'oxyde en grains suffisamment
is il est extrêmement important que la surface qu'il
soit aussi grande que possible et que chaque fragment,
t filiforme ou granuleux, soit oxydé dans toute sa
ussi ne doit-on pas préparer l'oxyde de cuivre destiné
lissage du tube par simple chauffage de fils de cuivre
n morceaux de faible longueur, car, même après un
e prolongé, la surface seule est oxydée, la couche
se sépare très facilement et le cuivre non oxydé serait
nis à nu.
le dosage du carbone et de l'hydrogène au contraire, on
s bien employer à cet effet du cuivre en fils ou de petits
s de toile de cuivre comme je le faisais autrefois, le
ent du tube à combustion étant constamment porté au
ns un courant d'oxygène ; tandis que dans le dosage de
la faible quantité d'oxyde de cuivre superficiel se trou-
ıpidement épuisée, en l'absence de tout milieu oxydant,
vapeurs combustibles émises par la substance à ana-
ı partir de ce moment les analyses fourniraient des
erronés, toujours trop élevés.
t au cuivre réduit, il est préférable, surtout si l'on en a
besoin, d'en préparer une fois pour toutes une assez
quantité à partir d'oxyde en fils ou en grains que l'on
u rouge par un courant d'hydrogène. Il se conserve
ment et on l'a ainsi sous la main en cas de remplissage
uveau tube.
t d'être utilisé pour la première fois, le tube à combus-
it être porté au rouge, sur toute la longueur du charge-

ment fixe, dans un courant d'acide carbonique pur, dans lequ
on le laisse ensuite refroidir.

Lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil, on laisse le tube
combustion sur la grille en circuit avec l'appareil de Kipp e
l'azotomètre, et sous pression d'acide carbonique ; en prenan
cette précaution, on n'aura à réduire à nouveau la masse d
cuivre métallique qu'après plusieurs centaines d'analyses. L
fait de laisser constamment le tube à combustion sous pres
sion d'acide carbonique présente encore l'avantage de rendre a
moment de l'analyse le déplacement de l'air plus rapide et plu
complet ; c'est pourquoi il est plus avantageux d'employer u
appareil de Kipp pour la préparation de l'acide carboniqu
plutôt que d'obtenir ce gaz par chauffage d'un bicarbonate
ce chauffage exige en effet un brûleur supplémentaire et, d
plus, les corps volatils placés dans un courant d'acide ca
bonique chaud donnent lieu à des pertes sen
sibles.

A la suite du chargement fixe du tube à com
bustion, on introduit au moment de chaque do
sage de l'oxyde de cuivre en fils sur une lon
gueur de 90 à 100 millimètres, puis sur un
longueur de quelques millimètres de l'oxyde d
cuivre plus fin mais non pulvérulent, dont l
rôle est d'empêcher qu'ultérieurement des pa
celles de la substance à analyser ne tombe
dans l'oxyde de cuivre en fils et n'y subisse
une combustion prématurée.

L'introduction de la substance se fait pa
l'intermédiaire d'un petit entonnoir (fig. 19) qu
l'on prépare soi-même en chauffant un tube
essai en son milieu, puis en l'étirant de faço
que la partie qui constitue la douille ait (
millimètres de long et 5 millimètres de dia
mètre.

Fig. 19. — Entonnoir (1/2 Grandeur naturelle).

La substance, préalablement pesée comme nous le verron
dans un chapitre suivant, est intimement mélangée avec (
l'oxyde de cuivre en poudre (1) dans un petit tube à essai conv

(1) Chaque sorte d'oxyde de cuivre à employer, après avoir été portée a
rouge, est conservée en réserve dans un tube à parois épaisses fermé par u

nablement bouché. Pour ouvrir ce tube, on tourne lentement et avec précaution le bouchon de liège en le tapotant simultanément pour empêcher les parcelles de substance pouvant y adhérer de s'y maintenir. On fait couler le mélange à travers l'entonnoir dans le tube à combustion, puis on introduit dans le petit tube maintenant vide une nouvelle quantité d'oxyde en poudre, moitié environ de celle qui s'y trouvait précédemment ; on le referme, on l'agite fortement et on fait passer le contenu dans le tube à combustion. On recommence encore une fois cette opération, de sorte que la couche d'oxyde de cuivre en poudre occupe dans le tube à combustion 40 millimètres environ. On termine le remplissage avec de l'oxyde de cuivre en fils que l'on ajoute sur une longueur de 40 à 50 millimètres.

On munit le tube à combustion, du côté du bec, d'un tortillon de toile métallique de 150 millimètres de long et de l'autre côté, d'un tortillon semblable de 40 millimètres. Il est ensuite placé sur la grille et relié d'une part à l'appareil de Kipp et de l'autr à l'azotomètre.

LE MICROAZOTOMÈTRE

Dans le microazotomètre de précision employé par nous (1), la tige graduée a une dimension telle que 100 millimètres représentent, approximativement un centimètre cube. La lecture, très facile, se fait sur un fond blanc constitué par une plaque de verre mat soudée sur la tige. La graduation ne commence qu'à 0 cm^3, 03 — 0 cm^3, 05 et s'arrête à 1 cm^3, 2 (1 cm^3, 5 dans certains appareils qui sont par suite moins maniables). L'intervalle entre deux traits représente un centième de centimètre cube et l'on peut en estimer facilement la dixième partie, surtout en se servant de la loupe montée sur la tige : on apprécie ainsi le millième de centimètre cube. Les traits embrassent les trois quarts de la section du tube gradué, ce qui permet d'éviter toute erreur de parallaxe ; on se placera donc pour la lecture de façon que les 2 traits situés de part et d'autre du ménisque couvrent respectivement leur extrémité postérieure.

bon bouchon de liège. Avant chaque nouveau dosage, vider le tube à combustion de son contenu, en ne conservant que le chargement fixe ; puis tamiser et calciner séparément les trois catégories d'oxyde recueilli.

1) De Wagner et Munz.

La tige est graduée de la façon suivante : des volumes connus de mercure 0 cm^3, 05 — 0,1 — 0,2 — 0,3 — 0,5 — 0,8 — 1,1 — 1,2 sont introduits dans l'azotomètre renversé et l'on repère pour chacun d'eux la hauteur de la partie supérieure du ménisque. Cette façon de procéder suppose que le ménisque convexe du mercure dans l'azotomètre retourné coïncide avec le ménisque concave de la lessive de potasse à 50 % qui mouille la paroi, ce qui n'est pas rigoureusement exact en théorie mais admissible pratiquement.

Conformément au désir que nous avons exprimé, la graduation de chaque instrument est examinée comme il vient d'être dit au bureau de vérification des poids et mesures. L'azotomètre est alors numéroté et un certificat de contrôle lui est adjoint. La technique de la construction de cet appareil s'est bientôt si perfectionnée qu'un grand nombre d'entre eux ne présente aucune erreur ou au plus 1 à 2 millièmes de centimètre cube dans certaines sections de la tige.

La jonction du microazotomètre avec le bec du tube à combustion se fait par l'intermédiaire d'un tube portant un robinet H_2 (fig. 18) dont le boisseau est muni d'une longue poignée qui facilite le réglage ; ce robinet a été rendu indépendant du tube latéral de l'azotomètre afin d'en diminuer la fragilité.

Avant de remplir l'azotomètre, on le nettoie plusieurs fois à l'acide sulfochromique, puis on le lave à l'eau et on le suspend, retourné, pour le faire égoutter. La tubulure latérale est reliée au flacon B, pareillement lavé, par un tube de caoutchouc dont on a soin de ligaturer les 2 extrémités. Par le flacon B on introduit du mercure dans l'azotomètre jusqu'à ce que son niveau atteigne le milieu de l'intervalle des 2 tubes latéraux.

Avant d'introduire la lessive de potasse à 50 %, on graisse le robinet H_3 avec une très petite quantité de vaseline, à l'exclusion de tout autre corps, la vaseline seule ne provoquant pas ultérieurement la formation de mousse. Puis on ajoute la potasse jusqu'à ce que l'azotomètre soit rempli entièrement et le flacon B au tiers environ (1).

Lorsque le mercure est parfaitement propre et que la lessive de potasse est fraîche, il peut arriver au début que les bulles de gaz s'arrêtent à la surface de séparation du mercure et de la

(1) La charge suffit pour une vingtaine d'analyses.

potasse ; on provoque alors leur départ en secouant l'appareil, ce qui est quelquefois un peu laborieux. Mais ce phénomène cesse après quelques analyses, lorsque des traces de poussière d'oxyde de cuivre sont venues se rassembler à la surface du mercure.

LA LESSIVE DE POTASSE A 50 0/0

Le mesure d'aussi petits volumes exige évidemment que le niveau du liquide soit rigoureusement exempt de mousse. Comme les lessives de potasse que l'on trouve dans le commerce ne remplissent jamais cette condition, on prépare la lessive à 50 $^0/_0$ de la façon suivante :

200 grammes de potasse pure (en plaques) sont mis en solution dans 200 cm^3 d'eau, puis additionnés de 5 grammes d'hydrate de baryte finement pulvérisé. Après agitation, on laisse reposer un quart d'heure pour permettre à la majeure partie du carbonate de baryte formé de se déposer. Puis on filtre à la trompe sur un entonnoir en porcelaine dans lequel a été placée de l'amiante pour creuset de Gooch. On refait passer les premières portions jusqu'à ce que le filtrat soit parfaitement clair. La lessive obtenue doit être conservée dans un flacon fermé par un bouchon de caoutchouc.

On peut aussi éviter la formation de mousses par simple addition de chlorure de baryum, mais le procédé indiqué est préférable, car il permet d'obtenir une lessive exempte d'halogène.

PESÉE DE LA SUBSTANCE

Dans le micro-Dumas, la pesée de la substance se fait dans un petit tube (fig. 20) que l'on prépare en étirant à la flamme un tube à essai. Ces petits tubes ont une longueur de 30 à 35 millimètres et sont légèrement coniques ; leur extrémité ouverte à environ 4 millimètres de diamètre, l'extrémité fermée 2 à 3 millimètres. Pour les corps hygroscopiques (fig. 21) le tube pour pesées est muni d'un bouchon que l'on prépare d'une façon

analogue et qui doit pouvoir s'y engager convenablement; l'une des extrémités du bouchon est étirée de manière à former une poignée très fine.

Afin de ne pas échauffer sensiblement le tube lorsqu'on le saisit, on l'entoure d'une spirale en fil d'aluminium dont l'extrémité libre, formant anneau, sert de poignée. On peut encore, de préférence, confectionner cette poignée au moyen d'un fil mince d'aluminium que l'on enroule 2 ou 3 fois autour d'une baguette de verre d'environ 2 millimètres de diamètre; après leur dernier croisement, les 2 extrémités inégales du fil sont dirigées perpendiculairement l'une à l'autre et l'on courbe la plus longue à environ 4 millimètres de la baguette en la redressant (fig. 20). La longueur de la branche la plus courte et l'endroit où l'on doit courber la plus longue sont choisis de façon que le tube, une fois engagé dans l'anneau, puisse reposer par trois points seulement : son extrémité inférieure, la pointe de la branche courte et le sommet de la partie courbe de l'autre branche.

Fig. 20. — Tube pour pesée (Grandeur naturelle).

On note une fois pour toutes le poids de ce tube pour pouvoir juger immédiatement si la quantité de substance qui y sera introduite convient ou non.

Pesée. — On emploie généralement pour ce dosage 2 à 4 milligrammes de matière. Mais on peut obtenir des résultats tout-à-fait exacts en partant de quantités beaucoup plus faibles ; c'est ainsi que la plus petite quantité que nous avons employée a été de 0 mg, 8 de véronal, avec un résultat exact.

Fig. 21. — Tube pour pesée des corps hygroscopiques, avec bouchon de verre et poignée en fil d'aluminium.

On pèse d'abord le tube contenant la substance à 0 mg, 001 près. Ceci fait, on saisit la poignée entre le pouce et l'index de la main gauche et on prend le tube dans la main droite, protégée par un morceau de gaze très propre. Il s'agit maintenant de faire passer

ı substance dans le tube où se fera le mélange avec l'oxyde de uivre, petit tube à essai de 10 millimètres de diamètre et 70 millimètres de long, que l'on tient de la main gauche et légèrement ıcliné, pendant que de la main droite on penche progressiveıent le tube maintenu par le morceau de gaze de façon à en in·:oduire l'embouchure dans celle du tube servant au mélange.)n fait passer par petits coups le contenu du tube à pesée dans ; tube à essai, on redresse le premier, on le saisit de la main auche par la poignée et on le replace sur la balance où on le èse à nouveau avec la même approximation : la différence des eux pesées donne le poids de la substance qui se trouve dans ; petit tube à essai. Si le transvasement a duré quelque peu, il st bon, avant de faire la seconde pesée, de laisser refroidir le ıbe sur le plateau de la balance pendant cinq minutes, car tant donnée la grande capacité calorifique du verre, on ne peut ouvent pas empêcher qu'il s'échauffe, malgré la protection de ı gaze.

La matière placée dans le petit tube à essai est recouverte 'oxyde de cuivre en poudre très fine, jusqu'à une hauteur 'environ 10 millimètres ; puis on ferme le tube avec un bouchon e liège non poreux, bien serré de tous côtés.

Remarquons ici que ce petit tube ne doit jamais être nettoyé ıtrement qu'avec de l'oxyde de cuivre en poudre ; de cette fa)n, aussitôt après l'emploi, il est prêt pour un nouveau dosage.

Ajoutons enfin qu'il importe pour l'exactitude des résultats, de ılvériser préalablement les corps non fusibles et très diffilement combustibles, à moins que l'on ne préfère les brûler ı présence de chlorate de potassium comme nous le verrons au ıapitre suivant.

MARCHE DE LA COMBUSTION

On commence par débrancher le tube qui porte le robinet H_2 ıg. 18) en l'éloignant avec son raccord du tube à combustion, ıis on fait passer dans celui-ci du gaz carbonique pendant ıelques minutes. On allume la rampe et l'on chauffe le tube à)mbustion d'abord avec précaution, puis progressivement jusı'au rouge. On branche alors le robinet H_2 et on agit sur lui de çon qu'il se dégage une à deux bulles par seconde dans l'azo-

tomètre ; si l'appareil de Kipp a été bien préparé (1), on voit au bout de 2 minutes les bulles qui s'élèvent devenir microscopiques. En élevant le flacon B à la hauteur du robinet H_3 qu'on ouvre à ce moment, on remplit entièrement l'azotomètre de potasse jusqu'à l'entonnoir, puis on referme ce robinet. Le flacon B abaissé à nouveau, on observe les bulles à la loupe : leur diamètre ne doit pas dépasser deux dixièmes de division.

Lorsque cette condition est réalisée, il est inutile de faire passer plus longtemps le courant de gaz carbonique ; ce serait même dangereux dans le cas des corps volatils, car il pourrait se produire une combustion anticipée d'une partie de la substance entraînée à l'état de vapeur et les chiffres obtenus seraient trop faibles : de telles observations ont été faites pour le dosage de l'azote dans la nitrosodiméthylaniline et le dinitrotrichlorobenzène ; pour ces corps, nous n'avons obtenu d'une façon régulière des chiffres corrects qu'à partir du moment où le passage de l'acide carbonique n'a duré que le temps strictement nécessaire à l'obtention de bulles microscopiques.

Comme indice de bulles microscopiques, on peut aussi mettre à profit la propriété qu'elles acquièrent, par suite de leur ascension d'autant plus lente qu'elles sont plus petites, de se rattraper pendant leur ascension dans la partie graduée, puis de s'élever lentement par groupes peu espacés, dont les bulles sont situées dans un même plan horizontal.

Lorsqu'on est convaincu par ces deux moyens, observation à la loupe et ascension des bulles, que le tube à combustion et le gaz qui se dégage sont exempts d'air, on ferme le robinet de l'appareil de Kipp et on ouvre en grand le robinet H_2.

On déplace le petit tortillon de toile métallique pour l'amener à l'endroit où commence l'oxyde de cuivre (du côté de l'embouchure du tube à combustion) et on place au-dessous le brûleur ouvert en grand, muni d'une cheminée pour empêcher la flamme de vaciller.

Dès le commencement du chauffage, le dégagement des bulles recommence, puis diminue et s'arrête si l'on ne déplace pas le

(1) Avant chaque combustion, sauf lorsqu'on les fait en série, il est bon d'introduire un morceau de marbre dans la boule supérieure pour chasser l'air dissous dans l'acide ; puis on ouvre le robinet H_1 pour faire remonter l'acide dans la boule médiane. Si les bulles qui s'élèvent ne deviennent pas microscopiques, recommencer ces deux opérations.

brûleur. On utilise ce moment pour ouvrir, puis fermer rapidement le robinet H_3 pendant qu'on maintient levé le flacon B, ce qui chasse les dernières bulles microscopiques et les parties troubles de la lessive.

On avance alors légèrement le brûleur dans la direction de la couche d'oxyde en poudre et on le laisse dans cette nouvelle position jusqu'à ce que le dégagement, qui avait repris, commence à diminuer. On avance ensuite à la fois tortillon et brûleur en veillant à ce qu'il ne se dégage à aucun moment plus *d'une bulle toutes les 2 secondes*. On arrivera facilement à observer cette condition si l'on a soin d'abord de n'avancer le brûleur que de quelques millimètres à la fois dans la région où se trouve la substance, ensuite d'attendre pour le déplacer à nouveau que la fréquence des bulles soit descendue bien au-dessous de la limite permise.

Lorsque toute la partie contenant la substance a été portée au rouge et que malgré l'avance du brûleur le dégagement des bulles se ralentit, on déplace le brûleur plus rapidement jusqu'à ce qu'il arrive finalement au contact de la rampe.

On ferme à ce moment le robinet H_2 en appuyant légèrement pour plus de sûreté sur son boisseau, puis on ouvre le robinet de l'appareil de Kipp et on manœuvre ensuite le robinet H_2, en se servant de la longue poignée et en prenant les plus grandes précautions, de façon à laisser passer *au plus une bulle toutes les 2 secondes* (1). On facilite beaucoup le réglage en faisant dans le boisseau du robinet, à l'aide d'un couteau à verre, des entailles légères partant de chaque extrémité de la voie et se terminant à 4 millimètres de là ; éviter un graissage trop prononcé qui risquerait d'obturer ces entailles. Au bout de plusieurs combustions, surtout si l'on a affaire à des corps riches en hydrogène, nettoyer à fond le robinet, le laver à l'alcool et le sécher à la trompe afin de prévenir l'obstruction des entailles par l'eau condensée au cours des combustions.

Ce réglage est la seule opération délicate (2) de ce dosage et il demande un peu d'habitude. Si, même pendant quelques secondes seulement, le dégagement a été plus rapide, il est à

(1) Établir de préférence une vitesse un peu inférieure afin d'être certain de ne dépasser à aucun moment la vitesse maximum.

(2) Voir p. 203.

craindre que le pourcentage d'azote obtenu soit légèrement trop élevé.

Pendant que le gaz carbonique chasse ainsi les gaz de la combustion dans l'azotomètre, on chauffe à nouveau le tube avec le brûleur mobile depuis l'endroit où commence le chargement jusqu'à la rampe, en faisant occuper au brûleur environ 4 positions successives.

Après quelques minutes, on remarque que les bulles s'élevant dans l'azotomètre commencent brusquement à diminuer de volume, puis redeviennent progressivement aussi petites qu'au début, c'est-à-dire microscopiques.

A partir de ce moment, il est indifférent de terminer immédiatement ou bien d'attendre encore quelques minutes, car le volume des bulles microscopiques est si faible, comme le calcul l'a montré, qu'une plus grande durée d'expulsion n'altère pas les résultats.

La combustion demande de 20 à 25 minutes.

Il ne reste plus maintenant qu'à faire la lecture. Pour celà, on ferme le robinet H_2 puis on élève le flacon B de quelques centimètres pour éviter une rentrée d'air, et tout en maintenant le pied de l'azotomètre, on retire le caoutchouc qui joint le tube à dégagement E de l'azotomètre au tube portant le robinet H_2.

L'azotomètre est ensuite placé à l'endroit où l'on veut faire la lecture, puis on fixe sur un support le flacon B à hauteur du ménisque ; sur le même support on pose horizontalement un thermomètre dont l'ampoule est maintenue au contact de la partie remplie de gaz de la tige graduée.

Après 10 à 15 minutes d'attente, l'égalité de la température est établie ; on fait la lecture de température à un demi degré près, puis on passe à celle du volume d'azote. Pour celà on fait glisser la loupe à hauteur du ménisque, on vérifie que le niveau du liquide dans le flacon B est bien à hauteur de celui-ci, et regardant à travers la loupe, on se place de façon que l'extrémité de droite (située en avant) de chacun des 2 traits entourant le ménisque couvre l'extrémité de gauche (en arrière) du même trait ; on évite ainsi l'erreur de parallaxe. On estime en dixièmes de division la distance qui sépare la partie inférieure du ménisque du trait situé immédiatement au-dessus, ce qui donne le volume à 0 cm^3, 001 près. On évitera pendant la lecture de toucher la partie graduée et même d'approcher une source de lu-

mière, car l'échauffement consécutif peut provoquer, dans un temps relativement court, la dilatation du gaz.

Il arrive parfois qu'après un fréquent emploi la lessive de potasse suinte à travers le robinet H_3 par suite d'un graissage (1) défectueux de celui-ci : la lessive ainsi parvenue à la partie supérieure de la tige graduée s'y maintient et provoquerait une erreur de lecture pouvant atteindre quelques centièmes de centimètre cube (en trop). En élevant le flacon au-dessus du niveau de la potasse dans l'entonnoir, puis en ouvrant prudemment le robinet H_3 on réussit sans la moindre perte de gaz à chasser dans l'entonnoir la lessive qui a pénétré dans le tube.

On ne doit pas négliger lorsqu'on entreprend de telles analyses pour la première fois de vérifier que les résultats sont constants, en faisant une nouvelle lecture quelques heures ou même une nuit après la première ; en tenant compte des variations de température et de pression, on sera surpris de constater que le résultat est toujours le même, à quelques dix-millièmes près.

Pour calculer la teneur en azote, on doit, comme nous l'avons vu, diminuer 2 % du volume obtenu pour tenir compte de l'adhérence de la solution de potasse. Le plus simple pour cela est d'écrire le volume lu, puis au-dessous ce même volume multiplié par 0,02 et de faire la différence avec une approximation de 3 décimales : ce qui donne le volume vrai de l'azote dégagé.

Exemple : Dosage de l'azote dans le nitrobenzène.

Quantité de matière employée : 2 mg, 280.

P = 712 mm $\qquad t = 22°$

Volume d'azote lu.................... 0 cm³,246

2 %.................................. 492

Volume d'azote vrai 0 cm³,24108

ou, en ne tenant compte que des 3 premières décimales............ 0,241

Poids du cm³ d'azote .... 1 mg, 2508

Coefficient pour ramener les gaz à 0° et 760 mm.(2) ...... $\rho = 0,867$

$$N\ \% = 0,241 \times 0,867 \times 1,2508 \times \frac{100}{2,280} = 11,46$$

Trouvé N : 11,46 %.

Théorie N : 11,41 %.

Exceptionnellement, on peut rencontrer des corps qui chauffés

(1) A la vaseline.

(2) Le tableau de la page 205 donne la valeur de ce coefficient.

avec de l'oxyde de cuivre dans un courant d'acide carbonique, donnent un résidu charbonneux presqu'incombustible et contenant de l'azote. Après de nombreuses expériences et en nous appuyant sur les procédés de la macroanalyse, nous avons employé un moyen qui permet également d'obtenir pour ces corps des résultats exacts. Il consiste à ajouter à la substance, pesée et placée dans le petit tube à essai, du chlorate de potassium finement pulvérisé (on en prend à 2 ou 3 reprises sur la pointe d'un canif) ; puis on ajoute l'oxyde de cuivre en poudre et on agite pour mélanger le tout. On poursuit la combustion comme d'habitude. Sous l'action de l'oxygène qui se dégage, le résidu charbonneux brûle complètement et la totalité de l'azote est mise en liberté. La grande quantité de cuivre métallique placée dans la partie la plus chaude du tube est une garantie contre toute introduction d'oxygène dans l'azotomètre si l'on surveille attentivement la vitesse du courant gazeux.

Le dosage de l'azote dans les liquides se fait également avec la plus grande précision, et peut-être même plus facilement qu'en macroanalyse.

Comme pour le dosage du carbone et de l'hydrogène dans les liquides (1), on introduit une quantité convenable du liquide à analyser dans une ampoule tarée renfermant une petite quantité de chlorate de potasse et que l'on ferme ensuite à la flamme. Le remplissage du tube à combustion se fait comme dans le cas des corps solides, avec cette seule différence qu'à l'endroit où se trouvait le mélange de substance et d'oxyde pulvérulent se place un tortillon en toile de cuivre fraîchement oxydé, d'environ 40 millimètres de long et 5 millimètres de diamètre, qui sert à la fois de support et de protection au tube capillaire. Dès que l'on a brisé la poignée et la pointe de la petite ampoule, on la glisse dans ce tortillon que l'on introduit aussitôt dans le tube à combustion, la pointe de l'ampoule en avant. On ajoute ensuite rapidement l'oxyde de cuivre en fils. La combustion se poursuit comme précédemment et les résultats sont théoriques.

(1) Voir p. 68.

V

LE DOSAGE DE L'AZOTE D'APRÈS KJELDHAL MICRO-KJELDAHL

Le dosage se fait sur 3 à 5 milligrammes de matière. La pesée, dans le cas d'un corps solide, se fait exactement comme dans le micro-Dumas. La substance, placée tout d'abord dans le petit tube conique servant à la pesée (fig. 20 et 21), est introduite dans un petit ballon à col long et étroit, en veillant autant que possible à ne pas en répandre le long du col du ballon. Puis on ajoute 1 cm³ d'acide sulfurique concentré et pur, une petite quantité de sulfate de potasse (1) prise sur la pointe d'un canif et autant de sulfate de cuivre (2). On chauffe ensuite sur une petite flamme.

La décomposition a lieu généralement dans un temps extrêmement court. Lorsque le liquide est devenu limpide, on introduit au moyen d'une pissette 2 à 3 gouttes d'alcool et on continue le chauffage. Il est en effet souvent nécessaire, comme on le sait, d'augmenter la durée du chauffage pour obtenir des résultats exacts et surtout de veiller à ce qu'il y ait toujours dans le liquide du carbone élémentaire qui, en décomposant l'acide, provoque une formation d'eau continuelle. La quantité de carbone ainsi introduite sous forme d'alcool suffit pour augmenter la durée de chauffage de 5 à 10 minutes. Le liquide redevenu parfaitement limpide, on passe à la distillation de l'ammoniaque formée.

On laisse refroidir, on étend d'eau (1 cm³ environ, ajouté goutte à goutte) et on verse le liquide dans le petit ballon (3) de l'ap-

(1) Pour élever le point d'ébullition de l'acide.

(2) Bang ajoutait seulement deux gouttes d'une solution de sulfate de cuivre à 10 0/0.

(3) La décomposition de la substance peut être effectuée directement dans ce ballon, ce qui évite tout transvasement et lavage ma pour préserver le rodage, toujours coûteux, d'un échauffement trop considérable, il est préférable de faire cette décomposition dans un autre ballon obtenu en soufflant une boule de 30 millimètres de diamètre à l'extrémité d'un tube en verre dur de dimension courante (tube à essai).

pareil distillatoire que représente la figure 22 : l'allonge à boules A s'adapte au moyen d'un rodage étanche sur le ballon à long col ; pour éviter que les 2 pièces ne puissent se coincer sous l'ac-

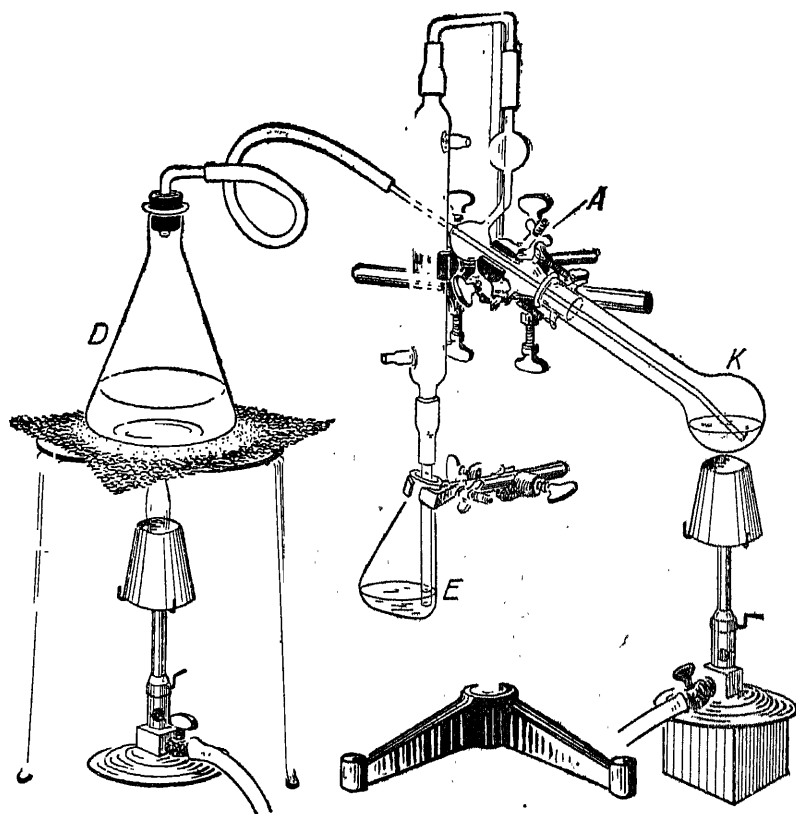



Fig. 22. — Micro-Kjeldahl (1/5 Grandeur naturelle).

tion de la lessive de soude on enduit le rodage de vaseline. Le tube vertical est en verre dur d'Iéna qui ne livre pas sensible-

ment d'alcali à froid ; c'est pourquoi il est entouré d'un réfrigérant de petite dimension. Deux pinces, l'une serrant le réfrigérant, l'autre l'allonge, maintiennent l'ensemble de l'appareil ; elles sont fixées à une barre horizontale qui peut se déplacer verticalement le long de la tige du support universel. Une troisième pince, fixée directement au support, porte le petit erlenmeyer E qui contient l'acide dans lequel plonge l'extrémité du tube.

Comme solutions titrées on emploie des solutions 1/70ᵉ normales, comme indicateur du rouge méthyle (acide p-diméthylaminoazobenzène-orthocarbonique) mis en solution dans une quantité de soude 1/10ᵉ normale insuffisante pour tout dissoudre.

Pour préparer ces solutions titrées on emploie des solutions n/10 d'acide chlorhydrique et de soude, que l'on vérifie à l'aide de cet indicateur.

Au moyen d'une burette on fait tomber 28 cm³,6 de solution n/10 dans une fiole jaugée de 200 cm³, on ajoute 1 à 2 gouttes d'indicateur et on complète jusqu'au trait. On obtient ainsi une solution jaune serin de soude *n*/70 et une solution rouge rosée d'acide chlorhydrique *n*/70.

Pour le titrage on emploie une burette à robinet de 10 cm³ graduée en vingtièmes ; on y adapte pour l'écoulement un petit tube de verre (que l'on a étiré) de 5 à 8 centimètres de long et d'un millimètre environ de diamètre extérieur. Lorsque le robinet est ouvert en grand, le liquide ne s'écoule que goutte à goutte par suite du frottement considérable qu'il subit dans le tube capillaire et on obtient ainsi des gouttes de 0 cm³,01 ; on mesure avec la même précision le niveau du liquide dans la burette, au besoin à l'aide d'une loupe.

1 cm³ d'une solution 1/70ᵉ normale correspond à 0 mg, 2 d'azote ; par conséquent, la plus petite quantité appréciable dans le titrage est de 0 mg, 002 d'azote, correspondant à 0 cm³,01 de solution titrée.

Lorsque l'appareil distillatoire n'a pas été utilisé depuis un certain temps, on le chauffe, après complet nettoyage, dans le courant de vapeur d'eau (1) fourni par le grand erlenmeyer D dans lequel on a eu soin de mettre quelques pincées de poudre de zinc pour avoir une ébullition régulière.

(1) Soumettre également l'erlenmeyer E à l'action de la vapeur, même s'il est en verre d'Iéna.

On introduit dans l'erlenmeyer E un volume suffisant, 3 à 6 cm^3 suivant le cas, de solution $n/70$ d'acide chlorhydrique et on le fixe au support de manière que le tube vertical plonge tout juste dans l'acide.

On débranche le caoutchouc de jonction de la source de vapeur, on introduit au moyen d'un petit entonnoir de la lessive de soude à 30 % jusqu'à formation d'hydrate de cuivre (coloration bleue), puis on rétablit la jonction et la distillation commence. Pour être certain d'entraîner la totalité de l'ammoniaque, il est inutile de faire passer le courant de vapeur d'eau rapidement, mais il est nécessaire de maintenir le liquide dans le ballon en ébullition effective ; on le chauffera donc sur une petite flamme, ce qui empêchera aussi son volume d'augmenter. Au bout de 10 à 15 minutes, on abaisse l'erlenmeyer qui contient le distillat jusqu'à ce que l'extrémité du tube plongeant se trouve à 1 centimètre au-dessus du niveau du liquide ; on attend encore 5 minutes et le tube est alors lavé par le distillat qui vient de s'écouler.

On interrompt la distillation en débranchant le caoutchouc et on lave extérieurement l'extrémité du tube qui plonge dans l'erlenmeyer, dans lequel on ajoute ensuite quelques gouttes d'indicateur.

Malgré la faible sensibilité de l'indicateur vis-à-vis de l'acide carbonique atmosphérique, il est indispensable avant de faire le titrage de porter le distillat acide à forte ébullition.

On titre avec la solution de soude $n/70$ jusqu'à coloration *jaune serin persistante*. On compare la teinte obtenue, qui revient légèrement en arrière dans la première minute, avec celle de la solution de soude qui se trouve dans la burette, ce qui permet de reconnaître exactement l'instant où se produit le virage. Le titrage se fait aussi facilement à la lumière artificielle qu'à la lumière du jour.

Fig. 23. Micropipette à écoulement total. (1/2 Grandeur naturelle).

En multipliant la quantité (en cm^3) d'acide $n/70$ disparue pendant la distillation par le facteur 0,2 on obtient la quantité d'azote cherchée, en milligrammes, avec 2 décimales exactes.

Pour doser l'azote dans les liquides, par exemple dans l'urine, on se servira de préférence d'une micropipette (fig. 23) d'un vo-

ıme de 0 cm^3, 15 dont le trait unique se trouve à la hauteur de ι partie capillaire ; elle doit être contrôlée avec du mercure en enant compte de la température.

Comme les liquides à analyser mouillent la paroi, il est néessaire, après la mesure de volume, de laver la pipette avec uelques gouttes d'eau introduites par la partie supérieure ; our plus de sûreté on fera ensuite couler à travers la pipette acide sulfurique employé pour l'oxydation du liquide à ana-yser.

Parnas et Wagner ont modifié d'une façon très avantageuse ıon appareil afin de permettre des dosages en série se succéant très rapidement, et ils se sont adressés à lui après s'être onvaincus que cet appareil était, à leur avis, de tous ceux décrits jusqu'à présent celui rendant les meilleurs services et que, ıême dans le cas de distillations extrêmement rapides, il reteait encore l'ammoniaque en toute sécurité. C'est aussi l'opinion e Richter-Quittner auquel les procédés de combustion et de istillation que j'emploie ont donné toute satisfaction. Il me emble préférable de reproduire ici textuellement la descripon (1) que Parnas et Wagner ont faite de leur procédé :

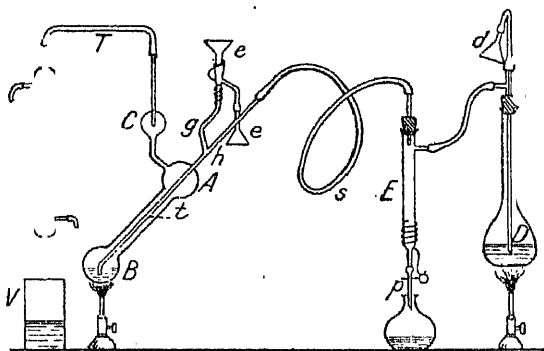



Fig. 24. — Appareil de Parnas et Wagner.

« Le col du ballon B (fig. 24) porte à la partie supérieure une oule A, sensiblement de même dimension que le ballon proremeut dit ; à cette boule, comme dans l'appareil de Pregl, st soudé un tube latéral terminé par une boule d'Hopkins C ;

(1) *Biochemische Zeitschrift* 1921, t. CXXV, p. 253-256.

celle-ci est reliée par un raccord en caoutchouc à un tube T en verre d'Iéna, deux fois coudé, dont la branche verticale est entourée d'un réfrigérant et plonge dans le vase V contenant l'acide. Dans la boule A pénètre le tube *t* d'arrivée de la vapeur d'eau ; l'extrémité inférieure de ce tube doit être suffisamment rapprochée du fond du ballon pour permettre de vider complètement celui-ci par aspiration du liquide. Extérieurement au ballon, le tube *t* se divise en deux : la branche supérieure *g* reliée par un tube de caoutchouc à un petit entonnoir *e* et la branche *h* (1) à laquelle est adapté un tuyau de caoutchouc plus long *s* qui la relie au petit tube engagé dans le bouchon de liège du réservoir cylindrique E. Ce réservoir qui sert à la vidange de l'appareil présente à la partie inférieure un tube d'écoulement fermé par un raccord muni d'une pince *p* ; il porte de plus une tubulure latérale par laquelle pénètre la vapeur. Celle-ci, produite dans le ballon D, s'en échappe par un tube en T dans la branche verticale duquel passe le tube qui plonge dans le ballon. On réalise une soupape très simple en montant sur les 2 tubes un même raccord, portant un petit entonnoir *d* et en caoutchouc suffisamment flexible pour que, sous le poids de l'entonnoir, le raccord en se pliant assure une fermeture étanche.

Pour se servir de l'appareil, on commence par chauffer le ballon D en laissant la vapeur s'échapper librement par le tube d'écoulement du réservoir E et l'on procède au remplissage du ballon. A cet effet, on pince par précaution le caoutchouc *s* (2), on redresse l'entonnoir *e*, on y verse le liquide acide provenant de la combustion et préalablement étendu, et on lave avec un peu d'eau. Après avoir plongé l'extrémité du tube à dégagement dans l'acide contenu dans le vase V, on verse la lessive de soude additionnée d'une petite quantité d'hyposulfite, on lave avec un peu d'eau, puis on laisse retomber l'entonnoir et on allume le brûleur. On redonne ensuite libre passage à la vapeur dans le caoutchouc *s*, on serre la pince *p* et on distille l'ammoniaque dans un courant actif de vapeur d'eau.

Aussitôt la distillation terminée, on enlève le vase V et on éloigne les 2 brûleurs. Le contenu du ballon B est immédiatement aspiré dans le réservoir E, d'où il s'écoulera par simple

(1) Dont l'extrémité doit être au moins au même niveau que celle de la branche *g*.

(2) En le pliant simplement.

uverture de la pince. On rince le ballon en introduisant de eau par l'entonnoir *e* ; cette eau est ensuite aspirée de la même ianière dans le réservoir E et l'appareil est de nouveau prêt à mctionner. Comme un dosage ne demande que quelques mi-utes, on peut ainsi effectuer des dosages en série sans démonter appareil.

Comme solutions titrées, nous employons de l'acide sulfurique /100 et de l'iodate de potassium $n/25$ et nous titrons suivant la néthode de Kjeldahl ; avant la distillation nous ajoutons tou-ours dans l'acide sulfurique une trace de rouge méthyle ».

L'examen de cet appareil a été pour nous l'occasion de passer n revue toutes les conditions du micro-Kjedahl. Cet appareil, ans son ensemble, est on ne peut plus satisfaisant. Toutefois, tube en verre d'Iéna provoque, même après être resté plusieurs ours sous l'action de la vapeur, une erreur qu'il n'est pas pos-ble d'éliminer totalement ; c'est pourquoi nous avons été dans obligation de le remplacer par un tube de quartz, d'environ millimètres de diamètre extérieur, deux fois coudé : les 2 ranches extrêmes ont respectivement 5 centimètres et 35 cen-mètres de long, la partie médiane, légèrement inclinée, 15 cen-mètres ; la branche verticale la plus longue est entourée sur ne longueur de 20 centimètres d'un réfrigérant en verre de cm, 5 de diamètre. L'erreur signalée plus haut a ainsi complè-ment disparu. A ce propos, je tiens à faire remarquer que le remier auteur ayant décrit une microméthode de dosage de azote dans les corps organiques d'après Kjeldahl, Pilch (1), tilisait pour éviter l'erreur que cause l'emploi du verre un tube e platine entouré d'un réfrigérant métallique. Plus tard, Bang recommandé d'employer un tube d'argent ou de platine. omme le prix de ces métaux est devenu inaccessible, il y a un rand intérêt à se servir d'un tube de quartz, ce qui permet entre utre avantage d'avoir un tube plus long et d'utiliser alors des ases plus profonds, par exemple des fioles à fond plat de 25 à 0 cm³ de capacité.

Nous avons comparé (2) le titrage acidimétrique avec le rouge néthyle comme indicateur et la méthode iodométrique de

(1) *Monastshefte für Chemie*, 1911, t. XXXII, p. 26.
(2) En collaboration avec le Dr. H. Wostall.

Bang (1). Dans celle-ci, le distillat est recueilli dans de l'acide sulfurique $n/100$ qui est ensuite additionné de 2 cm³ d'une solution à 5 °/₀ d'iodure de potassium et de 2 gouttes d'une solution à 4 °/₀ d'iodate de potassium. Après 5 minutes d'attente, que Bang juge nécessaire pour obtenir une mise en liberté complète de l'iode, on titre avec une solution d'hyposulfite $n/200$ en présence d'empois d'amidon, qu'il est préférable de n'ajouter que juste avant le virage.

Il résulte de cette recherche que les sensibilités de ces deux méthodes sont très voisines, à condition de ne pas omettre, dans la méthode acidimétrique, de porter le distillat à l'ébullition (2) directement avant le titrage ; pour celui-ci, on doit aller jusqu'à l'obtention d'une coloration jaune serin persistant plusieurs minutes, car un centième de cm³ d'une solution $n/100$ produit déjà une différence sensible. Si la méthode acidimétrique est un peu moins sensible, elle permet par contre en dépassant le virage d'obtenir par un titrage en retour le résultat exact.

Nous avons constaté qu'avec l'appareil de Parnas et Wagner, 2 minutes suffisent pour faire passer quantitativement l'azote dans le distillat quand on opère sur quelques milligrammes. Il suffit donc de distiller pendant 3 minutes, puis ayant abaissé la fiole contenant le distillat, de poursuivre la distillation pendant une minute encore pour laver intérieurement l'extrémité du tube à dégagement.

Généralement, la présence du sulfate de cuivre comme agent de transport de l'oxygène suffit pour assurer la décomposition totale de la substance organique. Dans certains cas, assez rares, notamment pour certaines matières albuminoïdes, la présence du mercure, de préférence sous forme de sulfate, est nécessaire pour transformer intégralement l'azote en ammoniaque. Dans de tels cas, la mise en liberté par la soude seule de l'ammoniaque des combinaisons mercure-ammonium formées est difficile, c'est pourquoi on ajoutait autrefois du sulfure de sodium. Mais son emploi est absolument à rejeter car, dans ces conditions, de l'hydrogène sulfuré passe dans le distillat. Aussi l'addition, proposée par Parnas, d'hyposulfite à la lessive de soude

(1) Ivar Bang. — *Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile*, 1916, J. F. Bergmann, Wiesbaden.

(2) Dans une fiole à fond plat en verre d'Iéna, toujours fraîchement passée à la vapeur.

onstitue-t-elle un grand progrès ; les sels de mercure et de cuivre ont décomposés et les métaux se séparent à l'état de sulfures, e qui permet de diminuer très notablement le temps nécessaire la distillation sans avoir à craindre qu'elle ne soit incomplète.

VI

LE DOSAGE MICROANALYTIQUE DES HALOGÈNES ET DU SOUFRE

Bien que le dosage de ces éléments sur quelques milli-rammes de matière se fasse d'une manière vraiment satisfai-ante d'après le principe de la méthode de Carius, nous nous ommes trouvés en 1912 devant un corps, la chlorométhylan-ırone, qui ne donnait un chiffre correct d'halogène qu'après un hauffage de plusieurs jours à 300° avec de l'acide nitrique con-entré. C'est le motif pour lequel nous avons recherché (1) un rocédé *dans lequel la destruction de la substance organique, par ombustion dans un courant d'oxygène, ait lieu en totalité dans un mps très court et dans lequel les halogènes contenus dans les roduits de la combustion soient transformés en halogénures 'argent et pesés sous cette forme.*

Après quelques recherches préliminaires, nous obtînmes de ons résultats en dirigeant les produits de la combustion sur ne lame de platine portée au rouge, puis sur des perles de por-elaine humectées par une solution de carbonate de soude con-nant du bisulfite, le but de ce dernier étant de réduire les hlorates et hypochlorites susceptibles de se former. La précipi-ıtion de l'halogénure d'argent s'effectuait dans l'eau de lavage es perles de porcelaine par addition d'un mélange de nitrate 'argent et d'acide nitrique concentré qui transformait en même

(1) En collaboration avec le Dr. E. Schwinger (1912).

temps les sulfites en sulfates. Pour séparer le précipité, nous nous servions encore du tube filtrant ancien modèle (fig. 26 *a*), mais nous faisions déjà passer *automatiquement* le précipité sur le filtre.

Le dosage du soufre s'opérait d'après les mêmes principes : les produits de la combustion passaient d'abord sur une lame de platine chauffée au rouge, puis sur des perles humectées par une solution de carbonate de soude additionnée de quelques gouttes d'eau oxygénée pure. Les perles étaient ensuite lavées, l'eau de lavage acidifiée, additionnée de chlorure de baryum et le soufre dosé à l'état de sulfate de baryum. Cette méthode de dosage du soufre s'est montrée si sûre qu'elle est encore employée actuellement, même dans les plus petits détails, comme en 1912 au temps de nos premières recherches.

Il n'en a pas été de même pour notre méthode primitive de dosage des halogènes, car des expériences à blanc, faites en employant des réactifs rigoureusement exempts d'halogènes, nous donnaient toujours un précipité, peu abondant mais pondérable. L'explication en est simple : acidifions par l'acide nitrique une solution alcaline de sulfite de soude puis ajoutons du nitrate d'argent, nous verrons se former après un long chauffage au bain-marie un trouble opalescent, quelquefois même plus prononcé, qui n'est autre chose que du soufre très divisé. L'oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique ne résulte pas en effet uniquement d'une réaction monomoléculaire, mais très probablement de réactions multimoléculaires, les acides thioniques qui se forment intermédiairement produisant par leur oxydation ultérieure une séparation de soufre.

Il s'agissait donc d'éviter cette formation de soufre et nous y sommes parvenus en oxydant le sulfite en solution alcaline par l'eau oxygénée ; lorsqu'on ajoute ensuite de l'acide nitrique et du nitrate d'argent, la solution reste parfaitement claire, même au bout d'un long chauffage au bain-marie.

Au cours de ces recherches, dont le but était d'éliminer ce défaut essentiel de la méthode primitive, des observations nombreuses nous permirent de remédier à plusieurs causes d'erreurs d'importance secondaire, susceptibles toutefois de s'ajouter les unes aux autres. Aussi sommes-nous aujourd'hui en possession d'une méthode rigoureuse dont la généralisation a été prouvée par les nombreuses analyses faites par le Dr. Lieb sur les corps les plus divers.

Cette méthode présente sur la plupart de celles qui ont été en usage jusqu'ici les avantages suivants :

1° Durée très courte, non seulement de la décomposition totale de la substance, mais aussi de l'analyse entière en comparaison de toutes les autres méthodes ;

2° Possibilité dans le cas des sels de déterminer le résidu par simple pesée de la nacelle après l'analyse, avantage important dans le cas des sels d'or et de platine ;

3° Possibilité d'exécuter le dosage même dans le cas des corps décomposés à froid par l'acide nitrique ou ses vapeurs.

LE TUBE DE PERLES (Fig. 25)

La décomposition de la substance organique s'effectue dans ın tube à combustion en verre d'Iéna d'au moins 500 millinètres de long. A une de ses extrémités, le tube est étiré de açon à obtenir une pointe à paroi épaisse dont l'ouverture ntérieure ne doit pas dépasser un demi-millimètre ; le but d'une ıussi faible ouverture est d'assurer, la combustion terminée, un coulement très lent de l'eau de lavage, ce qui augmente sa lurée de contact avec les perles et permet un lavage quantitatif vec très peu de liquide. Afin d'éviter qu'un éclat ne se détache e la pointe, l'extrêmité de celle-ci est usée sur une toile de carorundum et polie ensuite avec du papier d'émeri fin. La partie onique est aplatie, sur quelques millimètres de long seulement, e manière qu'une perle ne puisse venir s'y engager et gêner écoulement (1).

On introduit dans le tube des perles de porcelaine, d'environ mm, 5 de diamètre, sur une longueur de 200 millimètres ; ›s perles doivent être pleines et non poreuses, sans quoi un .vage quantitatif deviendrait à peu près impossible. Pour npêcher les perles de rouler au dehors, le tube est légèrement ›lati au delà du lit de perles, comme l'indique la figure 25 ;

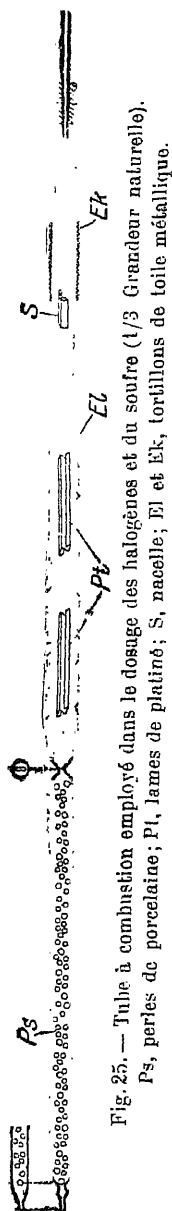
(1) On y parvient aisément en chauffant une petite portion du cône sur une tite flamme de chalumeau sans tourner le tube, puis, lorsque la paroi s'est ffisamment épaissie, on tourne le tube, en dehors de la flamme, de 180° tour de son axe et on recommence.

l'étranglement qui en résulte doit être à peine inférieur au diamètre des perles, car s'il était trop étroit, il deviendrait très difficile de remplir totalement d'eau la partie du tube renfermant les perles. Comme celles-ci peuvent contenir des silicates solubles, on laisse un tube neuf en contact pendant quelques jours avec de l'eau distillée qu'on renouvelle fréquemment.

Fig. 25. — Tube à combustion employé dans le dosage des halogènes et du soufre (1/3 Grandeur naturelle). Ps, perles de porcelaine; Pt, lames de platiné; S, nacelle; El et Ek, tortillons de toile métallique.

Le tube est nettoyé avant chaque dosage avec de l'acide sulfochromique qui est aspiré par la pointe effilée; on le retourne ensuite et l'acide s'écoule goutte à goutte par la pointe; on lave le tube intérieurement et extérieurement sous un courant d'eau, puis à l'eau distillée et à l'alcool. Enfin on le sèche en reliant la pointe à une trompe pendant qu'on le chauffe légèrement au-dessus d'une flamme; on a eu soin auparavant de fixer à l'embouchure un petit tube contenant de l'ouate pour filtrer l'air qui y circule.

LES LAMES DE PLATINE

On confectionne soi-même ces 2 catalyseurs. Chacun d'eux est constitué par une lame de platine de 0 mm, 05 d'épaisseur, 50 millimètres de long et 15 à 18 millimètres de large, que l'on plie de telle sorte que sa section rappelle un Z dont les extrémités seraient légèrement allongées. A cet effet, on trace sur une feuille de papier deux traits parallèles distants de 5 millimètres, on place la lame de platine au-dessus de manière que ses grands côtés débordent d'une quantité égale de part et d'autre et on prend le milieu des deux parties qui dépassent de chaque côté. On applique sur la lame, suivant un des traits menés parallèlement, la tranche d'un carton coupé bien droit et on la plie suivant cette ligne en élevant la feuille de papier jusqu'à venir l'appliquer contre le carton. On plie ainsi

la lame suivant chacun des quatre traits et on termine à la main.

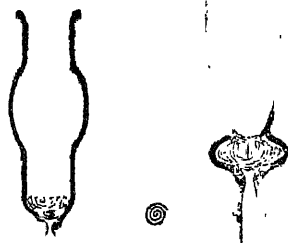
Cette forme a l'avantage de donner à la lame de la solidité, malgré son peu d'épaisseur, et d'éviter sa déformation ; elle peut être introduite facilement dans le tube à combustion et retirée ensuite au moyen d'un agitateur portant un crochet de platine, si l'on a eu soin, ou de plier un des angles, ou de percer un ou plusieurs petits trous vers son extrémité.

Avant leur emploi, ces lames doivent être chauffées dans de l'acide nitrique étendu, puis fortement rougies à la flamme et mises en place aussitôt dans le tube de perles préparé à l'avance.

Il peut arriver que des lames de platine perdent leur pouvoir catalytique ; on redonne à ces lames « empoisonnées » leur activité en les décapant à chaud par l'eau régale.

Elles doivent toujours être conservées dans un petit cristallisoir recouvert d'un verre de montre et on ne doit jamais les saisir autrement qu'avec une pince à bouts de platine très propre.

LE TUBE FILTRANT

Fig. 26. — Tube filtrant. *a*) ancien modèle avec spirale de platine. *b*) forme actuelle. (Grandeur naturelle).

Jusqu'en 1912 nous employions pour filtrer les précipités de sels d'argent un microcreuset de Gooch, remplacé ensuite par celui de Neubauer. Mais le désir d'amener automatiquement le précipité sur le filtre au moyen d'un siphon nous conduisit à construire un tube filtrant qui allait en permettre la réalisation.

La forme primitive (fig. 26 *a*), dans laquelle la couche d'amiante reposait sur une spirale de platine, présentait quelques inconvénients, surtout celui d'un déplacement possible de la spirale, d'où défaut d'étanchéité entre l'amiante et la paroi

du tube. La forme primitive a donc été modifiée et le tube filtrant actuel (fig. 26 *b*), employé depuis le début de 1914 d'une façon ininterrompue, nous a toujours donné entière satisfaction. Pour le construire, on soude ensemble 2 tubes, l'un de 9 millimètres de diamètre extérieur, l'autre de 4 millimètres (celui-ci en verre épais) et l'on épaissit le verre au point de jonction de façon à ne laisser qu'une ouverture d'un demi-millimètre à cet endroit. Au-dessus, le tube de plus grand diamètre est légèrement soufflé, sur une longueur d'environ 4 millimètres, de manière à former pour le logement de l'amiante une petite chambre dont le plus grand diamètre est de 11 millimètres environ et dont la partie supérieure, plus étroite, empêchera toute ascension du liquide lorsqu'on humectera l'amiante. A la suite, se trouve une deuxième partie renflée, de 11 millimètres de diamètre (1), terminée par un col court et bordé. La partie élargie du tube filtrant a en tout 35 millimètres de long et la douille 80 à 90 millimètres ; plus tard, lorsque l'amiante y aura été placée et qu'il sera prêt pour la pesée, on réduira la longueur de la douille, s'il y a lieu, de façon à pouvoir le placer convenablement sur les crochets du plateau de la balance, sans excentrer le plateau au moment de la pesée.

Pour préparer le tube, on y introduit de l'amiante pour creuset de Gooch, que l'on bourre avec un agitateur effilé jusqu'à ce que son logement soit entièrement occupé ; ensuite, après avoir monté le tube sur une fiole à filtration dans le vide (2), on le remplit complètement, à deux reprises, d'eau contenant en suspension de cette même amiante, ce qui fait disparaître toute solution de continuité ; on lave à fond avec de l'eau pour enlever toutes les parcelles d'amiante qui ne tiennent pas et l'on s'assure que la quantité d'amiante est suffisante pour remplir tout l'espace qui lui est réservé. Après quoi, l'amiante est soumise aux lavages suivants dans l'ordre indiqué : lavage avec de l'acide sulfochromique chaud, puis à l'eau distillée ; lavage à l'acide nitrique chaud, de nouveau à l'eau distillée, enfin à l'alcool.

Le tube filtrant est alors séché par chauffage dans un courant d'air ; pour cela, on l'essuie extérieurement avec un linge propre

(1) Pour pouvoir engager ultérieurement le tube filtrant dans le bloc de de la figure 15.

(2) Nous verrons comment plus loin (fig. 27).

et on relie la douille à une trompe (1) en ayant soi
l'air qui y circule, car les poussières en suspension
viendraient occasionner une augmentation de poids
on emploie à cet effet un tube de 8 à 9 millimètres d
et de 30 millimètres de long contenant de l'ouate
dégraissée, et à une extrémité duquel est soudé un tu
diamètre qui s'engage dans un bouchon adapté au
filtrant. On place maintenant le tube filtrant dans
vant déjà au chauffage du microdessiccateur pour le
tions dans le vide (fig. 15) et on chauffe à 120-125°, te
à laquelle seront également desséchés les précipités
nures d'argent. On fait passer le courant d'air lent
séchage est terminé en 5 minutes au plus ; il en ser
pour les précipités. Il est bon toutefois de placer enco
quelques minutes la tige du tube filtrant dans le
quelques gouttelettes d'alcool peuvent s'y être conde

Le tube filtrant est ensuite débranché, débarras
contenant de l'ouate, et essuyé avec une flanelle hu
peaux de chamois, exactement comme le sont les app
sorption dans le dosage du carbone et de l'hydro
placé, de préférence, immédiatement dans la cage de
dont on laisse les portes ouvertes. On doit attendre
avant de faire la pesée, car il n'acquiert un poids con
bout de ce temps par suite de la grosse masse d'air
renferme. Si on a soin de le conserver à l'abri de la
son poids reste invariable et on s'épargne dans chaq
la pesée préalable en prenant comme poids initial le
obtenu dans le dosage précédent.

Ce tube filtrant sert à la fois pour les précipités de chl
mure et iodure d'argent, car le traitement du précipité
dans les trois cas. Lorsque le tube contient 50 à 60 mil
de précipité, la filtration commence à devenir diffic
l'analyse terminée, on enlève le précipité par une sol
centrée et chaude de cyanure de potassium, on lave à
enlever ce dernier, puis on répète les lavages déjà in
l'acide sulfochromique, l'eau et l'alcool, en remplissa
pour chacun de ces liquides, deux fois jusqu'au bord

(1) Au moyen d'un raccord adapté à un petit tube de verre en caoutchouc à vide de la trompe.

(2) Certains auteurs ont conseillé dernièrement de construire le

LES RÉACTIFS

Il est évident que les réactifs employés doivent être rigoureusement exempts d'halogènes; toutes les solutions doivent être parfaitement limpides et elles ne doivent tenir en suspension aucune trace de corps étrangers. C'est pourquoi il est à recommander de ne jamais prendre les réactifs directement dans les flacons, mais de les verser d'abord dans des tubes à essai et de s'assurer, dans le tube même, de leur parfaite limpidité.

Eau distillée. — 10 cm³ de cette eau distillée, additionnés de 5 gouttes d'acide nitrique et d'autant de nitrate d'argent, ne doivent présenter aucune trace d'opalescence après un chauffage de 10 minutes au bain-marie. On a soin, pour préserver cette eau de l'air du laboratoire, d'adapter un tube de chaux sodée au goulot du flacon.

Acide nitrique concentré. — Il contient généralement du chlore. Le mieux est donc de le préparer soi-même en le redistillant sur du nitrate d'argent. On se sert pour cela d'une cornue tubulée dans laquelle on fait arriver par un tube capillaire plongeant jusqu'au fond un courant d'acide carbonique produit par un appareil de Kipp et lavé dans une solution de carbonate de soude. L'acide obtenu, rigoureusement exempt de chlore, doit être conservé dans un flacon en verre brun avec bouchon émeri et capuchon, pour éviter toute altération dûe à l'air du laboratoire.

Solution de carbonate de soude exempte d'halogène. — La préparation d'une telle solution nous a donné beaucoup de mal jusqu'à ce que nous ayons employé la technique suivante (1) :

en quartz pour pouvoir calciner les précipités et généraliser ainsi son emploi ; toutefois, en raison de son maniement délicat, nous renvoyons le lecteur aux publications originales : R. STREBINGER, *Österr. Chemiker-Zeitung*, 1918, XXI, p. 71. — EMICH, *Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden*, 1921, Abt. I, Teil 3, Heft 1, p. 279.

(1) REINITZER. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1895, t. XXXIV, p. 575.

On délaye 500 grammes environ de bicarbonate de soude commercial dans un peu d'eau et on essore le magma obtenu ; on recommence ce traitement jusqu'à ce que le dernier filtrat ne donne plus qu'une réaction du chlore à peine perceptible. On verse par petites portions le bicarbonate ainsi lavé dans un becher en verre d'Iéna contenant environ 200 cm³ d'eau chauffée à 80° : chaque addition provoque un fort dégagement d'acide carbonique. On remue constamment le liquide jusqu'à ce que tout se dissolve, puis on filtre la solution chaude sur un filtre à plis, lavé auparavant avec de l'eau distillée chaude exempte d'halogène, et on refroidit le filtrat le plus possible. Après repos, il se sépare un sel répondant à la formule CO^3Na^2, CO^3NaH, H^2O. Les cristaux, essorés et lavés avec une petite quantité d'eau, sont essayés de la façon suivante : on en prend 1 gramme environ que l'on met en suspension dans l'eau, on ajoute de l'acide nitrique exempt d'halogène et du nitrate d'argent, puis on porte 5 minutes au bain-marie bouillant. Si l'opération a été bien menée, en regardant par réflexion on n'observera pas la moindre trace d'opalescence après refroidissement. Dans le cas contraire, il faut recommencer la cristallisation, toujours à partir d'eau à 80°. Lorsqu'on a obtenu un sel irréprochable, on en met dans de l'eau distillée bouillante une quantité suffisante pour obtenir une solution saturée, que l'on verse encore chaude dans un flacon ; par le refroidissement se déposent des cristaux de carbonate de soude pur. Lorsqu'à la longue la solution sera épuisée, il suffira de verser sur les cristaux de l'eau distillée pure pour avoir de nouveau une solution utilisable. Pour éviter le phénomène du grimpage, on enduit le bouchon d'une solution de paraffine dans la benzine, puis on le couvre d'un becher renversé comme protection contre les poussières.

Solution de bisulfite exempte d'halogène. — On la prépare à partir de la solution de carbonate précédente en y faisant passer très lentement un courant d'acide sulfureux exempt d'halogène et en refroidissant cette solution pour éviter tout échauffement. Si, en effet, la température s'élevait pendant le passage du gaz sulfureux, il se formerait une certaine quantité d'hyposulfite qui provoquerait une séparation de soufre au moment de l'acidification.

L'acide sulfureux est obtenu en faisant tomber goutte à goutte et lentement de l'acide sulfurique concentré sur du bisulfite or-

dinaire placé dans un flacon, ou un ballon, muni d'un tube à entonnoir et d'un tube à dégagement. Avant d'arriver dans le ballon contenant la solution concentrée de carbonate de soude exempt d'halogène, refroidie, le gaz passe d'abord dans un tube contenant du coton de verre imbibé de cette même solution.

On verse la solution de bisulfite obtenue dans des tubes à essai que l'on remplit à moitié et que l'on étire ensuite de façon à obtenir une pointe capillaire que l'on ferme à la flamme ; on constitue ainsi une réserve importante de solution de bisulfite pur. Pour l'usage, on coupe la pointe et le simple échauffement de la main suffit pour faire sortir la solution goutte à goutte ; la pointe est ensuite essuyée et fermée, soit avec une goutte de paraffine, soit à la flamme.

Cette solution de bisulfite pour convenir au dosage doit remplir la condition suivante : 20 à 40 gouttes sont rendues alcalines par addition de solution de carbonate de soude pure, puis chauffées pendant 5 minutes en bain-marie après addition de 3 à 5 gouttes d'eau oxygénée concentrée et pure (perhydrol) ; après refroidissement, on ajoute un mélange de 1 à 2 cm^3 d'acide nitrique pur et de 1/2 cm^3 de nitrate d'argent ; il ne doit pas se produire le moindre trouble après 10 minutes de chauffage au bain-marie.

La préparation des solutions de carbonate et de bisulfite de soude exemptes d'halogène cause une perte de temps appréciable, aussi est-il à souhaiter que l'on puisse bientôt trouver dans le commerce de telles solutions, livrées par 20 cm^3 en tubes scellés.

Solution de nitrate d'argent. — C'est une solution à 5 °/₀ préparée à partir du nitrate d'argent ordinaire cristallisé. S'il se produisait un léger trouble, laisser déposer une nuit et décanter.

DOSAGE DES HALOGÈNES

Mode opératoire. — On introduit dans un large tube à essai, d'environ 25 millimètres de diamètre (fig. 27), lavé auparavant à l'acide sulfochromique puis à l'eau distillée, un mélange de 2 cm^3 environ de solution concentrée de carbonate de soude et de 2 à 3 gouttes de solution de bisulfite, toutes deux exemptes d'halogène. On aspire ce liquide dans le tube à combustion pour

mouiller les perles (1) et on incline le tube de manière que toutes le soient; puis on enlève l'excès de liquide en soufflant par l'embouchure. Le tube à combustion, que l'on tient de la main droite, est placé horizontalement, la pointe toujours engagée au fond du tube à essai qui lui sert de protection, et l'on fait glisser successivement le long du tube 2 tortillons de toile métallique, l'un de 150 millimètres de long, l'autre de 35 millimètres; on aura eu soin d'obturer préalablement l'embouchure du tube avec un tampon d'ouate pour empêcher toute introduction de particules métalliques.

Le tube à combustion est alors mis en place sur la grille et l'embouchure fixée dans la pince d'un support ordinaire; de l'autre côté, toute la partie remplie de perles et 5 centimètres environ de la partie vide, au delà de l'étranglement, débordent de la grille. Cette extrémité, dont la plus grande partie est protégée par le tube à essai, doit être soutenue par un support, de façon à empêcher de fortes courbures du tube pendant le chauffage.

On enlève seulement le tampon d'ouate et on introduit les 2 lames de platine, aussitôt après les avoir portées au rouge, dans la partie du tube qui sera chauffée par la rampe et qui est entourée par le long tortillon de toile métallique, que l'on a poussé contre la paroi latérale de la grille. On introduit ensuite la nacelle de platine contenant la substance de la même façon que dans le cas du dosage du carbone et de l'hydrogène et on la pousse jusqu'à ce qu'il reste un espace d'au moins 5 centimètres entre elle et le long tortillon de toile métallique. A l'embouchure on adapte un bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel on enfonce un tube capillaire amenant l'oxygène provenant d'un gazomètre ordinaire et lavé dans une solution de bicarbonate de soude. Les tuyaux de caoutchouc employés n'ont besoin d'aucune préparation préalable comme c'était le cas dans le dosage du carbone et de l'hydrogène. La vitesse de l'oxygène doit être de 2 bulles à la seconde; on facilite le réglage en introduisant dans le tuyau de caoutchouc qui se trouve entre le barboteur et le tube, à l'endroit même où on placera une pince, un peu d'ouate légèrement pressée ou quelques brins de ficelle.

Combustion. — On allume la rampe et on chauffe le tube, d'abord doucement, puis progressivement jusqu'au rouge, après

(1) Le liquide ne doit pas dépasser l'étranglement.

avoir placé au-dessus de la rampe un tunnel de toile métallique. Lorsque les lames de platine sont portées au rouge, on peut procéder au chauffage de la nacelle ; pour cela, on approche le petit tortillon jusqu'à ce que son extrémité antérieure soit distante de 5 à 10 millimètres de la nacelle suivant la volatilité de la substance, et on le chauffe avec le brûleur par le milieu.

Les changements d'aspect du corps ont lieu sous les yeux même de l'opérateur et permettent de régler en conséquence la combustion, c'est-à-dire l'avance simultanée du tortillon et du brûleur ; on ne doit jamais avancer l'un ou l'autre tant qu'une modification en cours n'est pas absolument terminée. Les corps distillant sous l'action de la chaleur, comme le tribromophénol par exemple, exigent une attention particulière, car la distillation commence généralement aussitôt la fusion terminée ; le distillat se rassemble sous forme d'une gouttelette limpide entre la nacelle et les lames de platine et la nacelle se vide en très peu de temps. Ce serait une grosse faute de la chauffer immédiatement dans toute son étendue car la gouttelette condensée se volatiliserait beaucoup trop rapidement, ce qui pourrait provoquer une petite explosion et le passage d'une certaine quantité de vapeur non brûlée au delà des deux lames de platine, d'où perte de l'analyse.

Quand la totalité de la substance a été progressivement brûlée et que le bunsen est arrivé au contact de la rampe, on les éteint tous deux et on laisse refroidir le tube dans le courant d'oxygène.

On retire l'une après l'autre la nacelle (1) et les 2 lames de platine. On replace un tampon d'ouate dans l'embouchure du tube à combustion, desserre la pince qui le maintenait et, tenant d'une main à la fois le tube à essai et le tube de perles placés horizontalement, on enlève de l'autre les 2 tortillons, puis on essuie le tube avec un linge pour le débarrasser des particules de fer y adhérant.

Lavage du tube à combustion. — On fixe le tube de perles à un support en l'inclinant légèrement par rapport à la verticale, la pointe toujours engagée dans le tube à essai dont le fond repose sur la table, à 4 centimètres de la pointe.

On enlève seulement le tampon d'ouate et on introduit dans le tube 2 à 3 gouttes de la solution de bisulfite, puis, d'un jet

(1) Avec précaution si l'on a à peser le résidu.

interrompu, suffisamment d'eau distillée pour remplir totaleent la partie contenant les perles ; cette opération est quelque is un peu difficile si les étranglements du tube ont un trop and diamètre ; dans ce cas, il est bon de tourner simultanéent le tube autour de son axe.

Après écoulement du liquide, le lavage est renouvelé, mais sans dition de bisulfite. Ce second lavage enlève la totalité des hagènes grâce à la lenteur de l'écoulement et à la longue durée contact du liquide avec les perles ; on peut en faire un troime pour plus de sûreté, le volume total des eaux de lavage ne passant pas 30 cm³ environ. Le tube est ensuite légèrement evé et la pointe lavée extérieurement.

Dans les dosages d'iode, il se dépose de l'iode libre dans la partie tube à combustion située entre la grille et l'étranglement intenant les perles. Pour faciliter plus tard sa mise en solun, il est bon de le chasser d'abord par un chauffage modéré s la partie qui renferme les perles, puis, une fois le premier age effectué, de faire remonter dans le tube le liquide écoulé spirant par l'embouchure, afin de dissoudre l'iode libre qui sterait encore ; on introduit ici 2 gouttes de bisulfite avant le ond lavage, ce qui exigera ensuite, comme nous allons le voir, dition d'une quantité un peu plus grande d'eau oxygénée.

as du chlore et du brome. — Les eaux de lavage réunies dans ube à essai sont additionnées de 2 gouttes d'eau oxygénée centrée et pure (perhydrol) dans le but d'oxyder le sulfite, s chauffées pendant 3 à 5 minutes au bain-marie, en ayant ı de recouvrir le tube à essai d'un becher pour éviter toute ection de gouttelettes liquides.

ıs de l'iode. — On doit s'abstenir de chauffer, afin d'éviter ormation d'iodate. L'oxydation du sulfite s'obtient par addi- d'une quantité un peu plus grande de perhydrol — environ ; gouttes — et le liquide est abandonné au repos pendant ıinutes à la température ordinaire.

emarquons ici que les dosages d'iode sont les plus délicats ı microanalyse, car les moindres impuretés, poussières ou es, en venant augmenter le poids du précipité d'iodure gent, peuvent provoquer des résultats sensiblement trop ès, quoique le poids du précipité soit presque double de cee l'iode à déterminer.

mme cette technique s'applique également aux analyses le *par la méthode de Carius*, il est à recommander, pour cette

raison, d'employer dans l'une comme dans l'autre de ces mé-
thodes une quantité de matière un peu plus forte : *5 à 10 m*
lorsqu'il s'agit d'un dosage d'iode.

Précipitation. — Après le refroidissement complet du tube
essai sous un courant d'eau, on y introduit un mélange parfa-
tement limpide et préparé auparavant de 2 cm³ de nitrate d'a-
gent et 1 cm³ environ d'acide nitrique concentré ; le précipité s
sépare sous une forme très fine. Le tube, recouvert d'un beche
est aussitôt porté au bain-marie pendant 10 à 15 minutes. I
précipité, devenu plus dense, peut être alors filtré après refro
dissement total du tube, que l'on place à cet effet d'abord sou
un courant d'eau, puis dans de l'eau froide. Que l'on filtre apr
une attente de 10 minutes ou de plusieurs heures, les résulta
sont les mêmes.

Filtration. — Le tube filtrant, lavé et séché, est essuyé lon
temps d'avance avec la flanelle humide et les deux peaux c

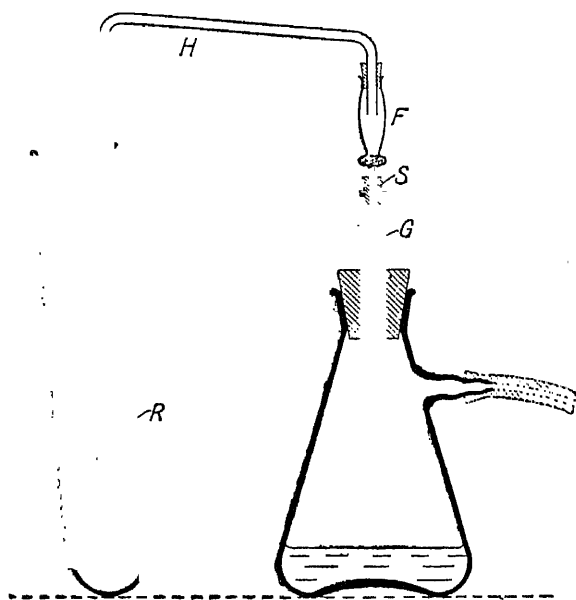



Fig 27. — Filtration des précipités d'halogénures d'argent et leur aspiration a-
tomatique par siphonnage (1/2 Grandeur naturelle).
F, tube filtrant ; S, raccord de caoutchouc ; G, tube de hauteur réglable ;
H, siphon ; R, tube à essai large.

chamois, puis placé dans la cage de la balance et pesé après un
attente d'au moins 20 minutes. Cette pesée se fait avec une ap

proximation de 0 mg, 005 ; comme pour celle des appareils d'absorption dans le dosage de C et H, il est inutile de chercher à avoir le millième de milligramme, à cause de l'influence de l'humidité de l'air sur une telle surface de verre et sur la masse d'amiante.

On engage la tige du tube filtrant dans une bague de caoutchouc épais de 1 centimètre de long, préalablement mouillée, s'adaptant exactement dans un tube de verre d'environ 70 millimètres, que l'on peut faire coulisser dans le bouchon d'une fiole à filtration (fig. 27).

Pour faire passer le précipité sur le filtre, on se sert d'un siphon à 2 branches dont la plus longue a 25 centimètres et dont la partie intermédiaire s'incline légèrement vers la plus courte. Le diamètre de ce siphon, en verre épais, ne doit pas dépasser 4 millimètres ; avec une dimension plus grande, la vitesse de la colonne liquide serait plus faible et le précipité aurait le temps de se déposer avant d'avoir atteint la partie supérieure du siphon. La petite branche passe dans un bouchon de caoutchouc adapté au col du tube filtrant ; son extrémité dépasse le bouchon de 20 millimètres et atteint ainsi le milieu de la partie bombée de ce tube ; de cette façon, le liquide tombera goutte à goutte sur l'amiante sans toucher la paroi. Avant chaque usage, le siphon doit être lavé plusieurs fois à l'acide sulfochromique et à l'eau.

Le tube à essai contenant le précipité d'halogénure d'argent qui s'est déposé, est placé dans un becher vide : on y introduit la branche du siphon en réglant la hauteur du tube filtrant (1) de manière que l'extrémité de cette branche arrive au voisinage du précipité. Puis on aspire progressivement avec la trompe jusqu'à ce qu'il s'écoule 2 gouttes de filtrat par seconde.

Lorsque la plus grande partie du liquide a été aspirée, on lave le précipité ; on emploie pour cela de l'eau nitrique (à 1 $^0/_0$ d'acide nitrique) contenue dans une petite pissette donnant un jet très fin, on arrose la surface intérieure du tube à essai, puis on agite celui-ci énergiquement d'une main pendant qu'on soulève de l'autre la fiole à filtration. Ceci fait, on abaisse le tube filtrant jusqu'à ce que la branche du siphon vienne toucher le fond du tube à essai ; en très peu de temps, la presque totalité du précipité se trouve rassemblée sur l'amiante.

(1) En faisant coulisser le tube intermédiaire G.

En dirigeant le jet de la pissette tangentiellement à la paroi du tube à essai, tout en faisant tourner celui-ci autour de son axe, on fait tomber au fond les dernières parcelles de précipité, qui sont aussitôt entraînées dans le siphon.

Le tube à essai, maintenant vide mais encore humide, est lavé à l'alcool de la même façon, c'est-à-dire par un jet d'alcool très fin et rotation simultanée du tube.

On est surpris, lorsqu'on fait cette expérience pour la première fois, de voir, dans un verre d'apparence parfaitement limpide, de nouvelles quantités de précipité, primitivement invisibles, se rassembler grâce aux phénomènes de tension superficielle des deux liquides en contact; ces particules tombent au fond du tube et sont immédiatement aspirées. On répète 2 fois encore ces lavages successifs à l'eau nitrique et à l'alcool, pour être certain que la totalité du précipité a bien été entraînée sur le filtre.

Il peut arriver que pendant le chauffage du tube à essai, des particules du précipité se soient attachées au verre en séchant, soit par suite d'une mise en place défectueuse du tube, soit encore si on a omis de le couvrir ; dans ce cas, du reste assez rare, on les détachera en les frottant avec une petite plume (1) sous un jet d'eau nitrique et d'alcool.

La filtration terminée, on sépare le siphon du tube filtrant, on lave à l'alcool l'extrémité de la petite branche et on remplit le tube jusqu'au bord avec de l'alcool. Ce dernier lavage terminé, on enlève le tube filtrant, on l'essuie extérieurement avec un linge propre, on relie la douille à une trompe au moyen d'un tube intermédiaire, on adapte à son embouchure le petit tube contenant de l'ouate et on le place dans le bloc de la figure 15. Lorsqu'il est sec, on l'essuie et on le pèse après l'attente nécessaire.

DOSAGE DU SOUFRE

Ce dosage a tant de traits communs avec celui des halogènes que nous nous contenterons de décrire ce qui les différencie, sans revenir sur les parties communes.

Les perles du tube à combustion sont humectées par une

(1) Voir sa confection page 130.

solution de perhydrol (1) étendue au cinquième, qui a pour effet de transformer en acide sulfurique les oxydes inférieurs du soufre pouvant se trouver dans les produits de la combustion.

La combustion se fait exactement comme celle des halogènes ; toutefois le courant d'oxygène doit être un peu plus lent — 2 à 3 bulles en 2 secondes — et l'avance du brûleur demande plus de précautions, car on sait que l'absorption de l'anhydride sulfurique par les solutions aqueuses exige, pour être complète, une assez grande durée de contact avec celles-ci.

La combustion terminée, on retire la nacelle et les deux lames de platine, puis on procède au lavage du tube comme pour les halogènes (2).

Les eaux de lavage sont recueillies dans une capsule de platine de 50 à 60 cm³ de capacité, dont la surface intérieure doit être polie. Le tube à essai qui a servi de protection au tube de perles pendant la combustion est lavé à deux reprises avec une petite quantité d'eau que l'on réunit aux eaux de lavage de la capsule.

Depuis nos premiers essais, nous utilisions pour le traitement ultérieur de ces eaux de lavage une capsule de verre à fond plat, lorsqu'un jour toutes nos analyses de soufre nous donnèrent des chiffres de quelques unités pour cent trop élevés ; l'erreur provenait de l'emploi d'une nouvelle capsule qui donnait lieu, au cours des traitements successifs, à une élimination de silice dont le poids venait s'ajouter à celui du précipité de sulfate de baryte. Cet inconvénient peut être évité en soumettant la capsule à l'action de la vapeur d'eau pendant plusieurs heures (3) ; il suffit pour cela de la placer sur un bain-marie après l'avoir retournée. Malgré cela, nous avons préféré nous servir exclusivement d'une capsule de platine, bien que de petites quantités de précipité y soient moins visibles que dans une capsule de verre. L'enlèvement de quantités imperceptibles du précipité réussit néanmoins en utilisant les phénomènes de tension superficielle qui se produisent entre l'alcool et les liquides aqueux et provoquent le rassemblement de ces particules au fond de la capsule, où on peut alors les distinguer.

(1) Eau oxygénée concentrée et pure.

(2) Naturellement sans ajouter de bisulfite, à quelque moment que ce soit.

(3) 30 heures environ.

Aux eaux de lavage réunies dans la capsule de platine on ajoute un mélange, préparé dans un tube à essai et parfaitement limpide, de 1 cm³ d'une solution de chlorure de baryum à 10 °/₀ et de 5 à 10 gouttes d'acide chlorhydrique étendu. On couvre la capsule avec un verre de montre propre dont la convexité est dirigée vers le bas et on la chauffe au bain-marie. La décomposition de l'eau oxygénée en excès a lieu en quelques minutes grâce à l'action catalytique du platine ; en même temps, le précipité de sulfate de baryum se sépare progressivement.

Il est plus commode pour faciliter la filtration de diminuer auparavant le volume du liquide. On y parvient, soit par simple évaporation au bain-marie (1) en ayant soin par un moyen convenable d'empêcher les poussières de tomber dans la capsule, soit en activant encore cette évaporation par un courant d'air produit par une trompe soufflante et soigneusement filtré à travers de l'ouate.

Lorsque le volume de liquide est réduit à 3 ou 4 cm³, la capsule est de nouveau couverte avec le verre de montre, puis placée dans un vase contenant de l'eau froide. Le refroidissement n'est total qu'après 10 à 15 minutes au moins ; il est indispensable avant de passer à la filtration.

Les tentatives faites pour amener le précipité de sulfate de baryum automatiquement sur le filtre par un procédé analogue à celui qui avait réussi pour les précipités d'halogénures d'argent ont échoué par suite du poids spécifique élevé du sulfate de baryum et également à cause de la nécessité de porter au rouge le précipité rassemblé sur le filtre, pour l'obtenir exempt de chlorure par un seul lavage ultérieur, chose que le tube filtrant ne permet pas de réaliser.

C'est pourquoi nous employons un microcreuset de Neubauer, en platine, de 14 millimètres de haut, 12 millimètres de diamètre à la partie supérieure, 10 millimètres à la partie inférieure et pourvu d'un socle et d'un couvercle ; la substance filtrante est du platine iridié spongieux, pressé, qui permet de retenir totalement le sulfate de baryte précipité à froid, même pour une vitesse de filtration relativement élevée.

Le creuset est fixé sur un tube de verre, de 10 millimètres de diamètre extérieur, au moyen d'une bague de caoutchouc dont une moitié maintient le creuset et l'autre ce tube, qui est adapté

(1) Durée : 1 heure environ.

au bouchon d'une petite fiole à filtration (fig. 28). Comme la filtration du sulfate de baryum doit se faire sous une faible dépression, au lieu de faire le vide à la trompe on adapte à la tubulure de la fiole conique un caoutchouc, d'au moins 50 centimètres de long, dans lequel on produit un léger vide avec la bouche et que l'on obture au moyen d'une pince de Mohr pour empêcher la pression de se rétablir.

Avant chaque analyse, on nettoie l'intérieur du creuset avec un tampon d'ouate enroulé autour d'une allumette, pendant qu'on maintient le creuset sous un courant d'eau; puis on l'engage avec précaution dans la bague de caoutchouc que l'on a mouillée intérieurement pour assurer l'étanchéité et que l'on adapte ensuite au tube monté sur la fiole conique. Il est rarement nécessaire, et seulement après un très long usage, d'enlever les parcelles de sulfate de baryte ayant pénétré à l'intérieur de la masse filtrante; à ce moment, un lavage à l'acide sulfurique concentré et chaud devient nécessaire. Le creuset, lavé convenablement à l'eau distillée, est ensuite placé, muni de son couvercle et de son socle, sur le couvercle d'un grand creuset de platine d'au moins 30 millimètres de diamètre. On chauffe d'abord avec une petite flamme (1) pour le sécher, puis on le porte au rouge; dans le même but, on saisit son couvercle avec les pinces à bouts de platine et on le maintient également quelques instants dans la flamme. Après éloignement de celle-ci, on attend un moment de manière que la température du creuset s'abaisse au moins à 150°; on le saisit alors, muni de son couvercle et de son socle, avec les pinces à bouts de platine et on pose le tout, en une seule fois, sur un bloc de cuivre placé à côté, que l'on tient de l'autre main; puis on met l'ensemble

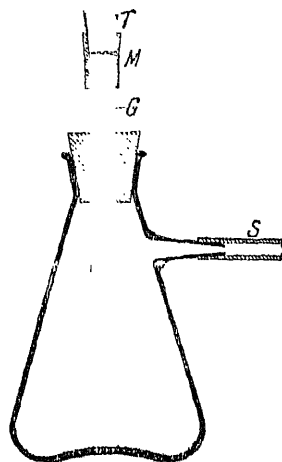



Fig. 28. — Filtration du sulfate de baryum. (1/2 Grandeur naturelle).

T, micro-creuset de Neubauer; M, bague de caoutchouc; G, tube de hauteur réglable; S, tuyau de caoutchouc de 50 centimètres de long, fermé par une pince à son extrémité.

(1) Pour éviter les soubresauts du creuset au moment de la formation de vapeur.

dans le dessiccateur. Pour diminuer la durée du refroidissement, on pose au bout de quelques minutes le creuset sur un autre bloc de cuivre ; de cette façon, la pesée pourra se faire après 10 minutes d'attente au plus.

Les 10 minutes écoulées, on place le bloc de cuivre à côté du plateau de la balance, on saisit le creuset par le milieu au moyen des pinces à bouts de platine et on le porte sur le plateau. Il peut arriver la première fois qu'on le laisse tomber, mais la pratique de cet exercice s'acquiert très vite. Le creuset mis en place, on enlève de suite le bloc de cuivre, la moindre différence de température entre cette masse de métal et l'intérieur de la cage pouvant provoquer un déplacement du zéro. Lorsque la pesée est terminée, on replace le creuset sur le bloc de cuivre que l'on réintroduit ensuite dans le dessiccateur ; puis on porte celui-ci à l'endroit où se fait la filtration.

Le creuset, couvercle et socle enlevés, est adapté à la bague de caoutchouc, préalablement mouillée, que l'on dispose sur la fiole à filtration. On fait tomber une goutte d'eau distillée dans le creuset et on s'assure qu'il peut tenir le vide (1) en aspirant avec la bouche par le tuyau de caoutchouc que l'on ferme aussitôt avec la pince.

On se sert, pour faire passer le précipité de sulfate de baryum de la capsule dans le microcreuset, d'une petite plume de bécasse (2) (fig. 29) collée à l'extrémité d'un tube capillaire de 1 millimètre à 1 mm, 5 au plus de diamètre extérieur et de 120 à 150 millimètres de long. Pour la fixer, on emploie la cire qui sert pour la fermeture des appareils d'absorption dans le dosage du carbone et de l'hydrogène (3) ; on en chauffe un petit morceau jusqu'à fusion sur une plaque métallique (et non au-dessus d'une flamme) et

Fig. 29. — Plume fixée à l'extrémité d'un tube capillaire. (Grandeur naturelle).

(1) Car la couche filtrante non humectée offre à l'air un passage facile.

(2) Préférable à cause de sa résistance, de sa raideur et de sa forme qui convient sans la moindre retouche aux ciseaux ; on choisit de préférence les plus petites.

(3) Voir sa composition page 39.

on en fait pénétrer une petite quantité dans le tube capillaire, puis, tout en maintenant chaude cette extrémité, on y introduit lentement la tige de la petite plume ; il ne doit se former entre elle et la paroi du tube aucun vide dans lequel des parcelles de précipité pourraient venir se loger. L'excès de cire est enlevé d'abord mécaniquement, ensuite rapidement à la benzine, à l'alcool et finalement à l'eau de savon ammoniacale, en frottant légèrement la plume entre les doigts. Elle est conservée dans un tube à essai bien bouché.

Filtration. — On prend la capsule d'une main ; de l'autre, on maintient la plume (1) verticalement, dans l'axe et au dessus du creuset, et on décante le liquide en le faisant couler le long de la plume jusqu'à ce que le creuset soit plein. Puis on recommence lorsqu'il est vide, en veillant à ne pas entraîner le précipité. Cette opération ne se fait pas sans difficulté ; aussi est-il bon de suivre les conseils suivants : 1° passer le doigt, *très légèrement* gras, sur le bord extérieur de la capsule, à l'endroit où l'on versera le liquide ou sur le bec s'il y en a un ; 2° en versant, tenir les coudes collés au corps (2), de façon que la plume et le bord de la capsule restent constamment en contact juste au-dessus du milieu du creuset ; 3° veiller à ce que la plume ne vienne pas au contact du creuset, sans quoi des parcelles de précipité s'y trouvant déjà pourraient remonter le long de la plume.

Lorsque le liquide a été décanté, on lave les bords de la capsule avec une petite quantité d'eau (1 à 2 cm³) au moyen d'un jet de pissette très fin ; on remue le précipité avec la pointe de la plume et on le transvase aussitôt dans le creuset vide. On arrose à nouveau la capsule d'un jet très fin et continu, on la frotte avec la plume depuis les bords vers le centre et on verse le liquide dans le creuset redevenu vide. Puis on fait en opérant chaque fois de même des lavages successifs à l'alcool et à l'eau jusqu'à ce qu'on ait enlevé les dernières traces de précipité ; avec un peu d'habitude, deux lavages doubles suffisent. Le dernier lavage doit toujours se faire à l'eau, car si on chauffait la couche filtrante lorsqu'elle est imbibée d'alcool, il pourrait se produire un décrépitement violent et peut-être même une solution de continuité dans la masse filtrante.

On sépare le creuset de la bague, on l'essuie extérieurement

(1) Lavée auparavant à l'alcool, puis à l'eau.

(2) Il est aussi commode d'être assis, les coudes appuyés sur la table.

ın linge propre et on le pose, après l'avoir muni de son cou-
; et de son socle, sur le grand couvercle de platine ; puis on
ıuffe, d'abord modérément, pour le porter ensuite au rouge
re progressivement. Dès que ce résultat est atteint, on le
refroidir et on le fixe à nouveau sur la bague de caout-
:. On le remplit d'eau que l'on additionne d'une goutte
le chlorhydrique étendu et que l'on fait écouler en exerçant
trémité du caoutchouc une légère dépression. On le rem-
'eau une 2e fois, au besoin même une 3e fois, et on le sèche
portant lentement au rouge sombre comme précédem-
.

traitements sont absolument nécessaires, car on ne peut
ner facilement par lavage le chlorure de baryum retenu
le précipité qu'après avoir porté ce dernier au rouge ; de
le chauffage du creuset ne doit jamais se faire directement
lamme, mais seulement sur une lame de platine assez
se, parceque les minces parois de ce microcreuset sont
éables au rouge aux gaz réducteurs de la flamme du
ur, et en proportion telle qu'il se produit alors une ré-
on partielle du sulfate en sulfure, lequel est soluble, ce
ccasionne une perte sensible.
creuset peut être pesé maintenant, en observant les pré-
ɔns déjà indiquées. Comme contrôle, il est bon de le laver
uveau, puis de le porter au rouge sombre et de le repeser.
:rte de poids du sulfate de baryum par ces lavages est de
, 005 seulement ; elle est de 0 mg, 01 au plus si le volume
aux de lavage a été trop élevé. Il n'est donc pas nécessaire
ire la pesée du précipité à plus de 0 mg, 005 près.

DOSAGE DU SOUFRE PAR TITRIMÉTRIE
LES SUBSTANCES EXEMPTES D'AZOTE ET D'HALOGÈNE

dosage du soufre est très simple lorsqu'il s'agit de
ɩances ne renfermant ni azote, ni halogène ; aussi est-il à
tter que cette méthode simplifiée n'ait pu être appliquée aux
; azotés et halogénés.
solution d'eau oxygénée employée doit avoir une réaction
·e. Mais si le perhydrol pur a une réaction neutre au méthyle

rouge lorsqu'il provient d'un flacon nouvellement débouché
revanche, après plusieurs mois, quelques semaines même,
réaction devient acide ; il faudra donc le neutraliser.

Comme précédemment, on emploie pour la combustion
tube de perles. Le perhydrol qui humecte les perles doit
étendu au cinquième ; avant de l'introduire dans le tube à co
bustion, on l'additionne d'une trace d'un indicateur neutre
méthylerouge (1) et on ajoute goutte à goutte la solution
soude qui servira au titrage jusqu'à réaction neutre, c'est-à-d
jusqu'à coloration jaune serin.

Lorsque la combustion est terminée, le tube de perles est l
2 ou 3 fois à l'eau distillée, comme cela a déjà été indiqué,
remplissant chaque fois l'espace renfermant les perles ; les ea
de lavage sont recueillies dans un petit erlenmeyer en ve
d'Iéna et l'on titre aussitôt avec une solution de soude $n/70$ ju
qu'à l'obtention de la coloration jaune serin.

Comme dans tous les titrages où le méthylerouge est emplo
comme indicateur, on doit aller jusqu'à coloration jaune se
persistante et par suite on ne doit faire la lecture de volu
qu'après s'être assuré au bout de 2 minutes que la teinte n'a p
varié. On emploie une solution de soude $n/70$ pour plus
commodité, car c'est celle qui sert dans le micro-Kjedahl. O
peut également employer une solution de soude $n/100$.

EXEMPLES D'ANALYSES

a) Dosage des halogènes

Tribromophénol :		
employé 5 mg, 040	AgBr : 8 mg, 545	Br : 72,15 %
	Théorie :	Br : 72,27 %
Trichlorodinitrobenzène :		
employé 6 mg, 558	AgCl : 10 mg, 41	Cl : 39,27 %
	Théorie :	Cl : 39,19 %
2-Chloroanthraquinone-5-carboxylée :		
employé 6 mg, 618	AgCl : 3 mg, 34	Cl : 12,48 %
	Théorie :	Cl : 12,38 %
7-chloro-1,9 benzanthrone :		
employé 7 mg, 739	AgCl : 4 mg, 22	Cl : 13,49 %
	Théorie :	Cl : 13,40 %

(1) Voir page 105.

b) Dosage du soufre

Méthode gravimétrique.

Sulfonal :

employé 6 mg, 185	SO^4Ba : 12 mg, 745	S : 28,31 %
	Théorie :	S : 28,10 %

Trional :

employé 6 mg, 148	SO^4Ba : 11 mg, 925	S : 26,65 %
	Théorie :	S : 26,48 %

Acide sulfanilique :

employé 5 mg, 680	SO^4Ba : 7 mg, 60	S : 18,38 %
	Théorie :	S : 18,25 %

Méthode volumétrique.

Sulfonal :

employé 5 mg, 103	NaOH n/70 : 6 cm³, 27	S : 28,15 %
	Théorie :	S : 28,10 %

Dithiohydroquinone $C^6H^4(SH)^2$:

employé 5 mg, 492	NaOH n/70 : 10 cm³, 83	S : 45,16 %
	Théorie :	S : 45,11 %

1-Méthylmercapto-2,4-diacétylmercaptobenzène $CH^3S - C^6H^3(SCOCH^3)^2$:

employé 5 mg, 363	NaOH n/70 : 8 cm³, 28	S : 35,36 %
	Théorie :	S : 35,33 %

LE DOSAGE DU SOUFRE ET DES HALOGÈNES DANS DE PETITES QUANTITÉS DE SUBSTANCES ORGANIQUES D'APRÈS LA MÉTHODE DE CARIUS

Bien que les méthodes précédentes soient incontestablement préférables, la description de celle-ci s'impose néanmoins.

La substance à analyser est pesée dans un tube capillaire ouvert aux deux bouts, de 30 millimètres de long et 1 millimètre à 1 mm, 5 d'ouverture Ce petit tube est placé horizontalement sur un support en fil d'aluminium posé sur le plateau de la balance ; il est d'abord pesé vide (au millième de milligramme). Puis, la substance ayant été placée sur un verre de montre, on fait glisser le tube sur ce dernier pour en introduire quelques milligrammes sur une longueur de 2 à 4 millimètres ; s'il est nécessaire on la presse légèrement avec un bout d'agitateur étiré pour pouvoir en mettre une plus grande quantité ; l'extrémité

qui vient d'être remplie doit être soigneusement essuyée avec un pinceau pour éviter toute perte pendant la pesée.

La décomposition de la substance organique se fait dans des petits tubes scellés, en verre tendre, de 200 millimètres de long et 10 millimètres de diamètre extérieur.

On introduit dans un de ces tubes gros comme un petit pois de nitrate d'argent (de chlorure de baryum pour le dosage du soufre), puis le tube capillaire contenant la substance et finalement 0 cm^3,5 à 1 cm^3 d'acide nitrique concentré que l'on fait couler le long de la paroi pour mouiller la matière pouvant y adhérer. L'extrémité du tube est ensuite étirée de façon à obtenir une partie capillaire assez longue et à parois épaisses, ce qui est facile avec des tubes d'aussi petite dimension ; la pointe est fermée au chalumeau et refroidie dans la flamme éclairante.

Le chauffage peut naturellement se faire dans n'importe quel four pour tubes scellés, mais il est préférable d'employer un four de petite dimension, qui permet d'atteindre plus rapidement la température nécessaire et permet ensuite un refroidissement plus rapide. Cet appareillage convient très bien aussi pour des essais préliminaires lorsqu'on a à faire des préparations en tube scellé (1).

Après refroidissement, on ouvre la partie capillaire, de préférence en coupant la pointe avec un couteau à verre. On nettoie convenablement le tube, on fait un trait au moyen de ce couteau aux deux tiers de la hauteur et on essuie à nouveau cet endroit pour enlever les éclats de verre ; puis, tenant le tube au-dessus d'une capsule et fortement incliné pour éviter que des éclats de verre ne viennent tomber à l'intérieur, on applique une gouttelette de verre incandescente sur le trait fait au couteau. La partie inférieure séparée est placée sur un support de tubes à essai ; la partie supérieure maintenue verticalement, la pointe dirigée vers le bas et engagée dans la précédente, est lavée avec de l'eau très chaude. Le contenu de la partie inférieure est ensuite versé dans une capsule de verre de 70 centimètres cubes environ ; pour le lavage, on emploie une pissette donnant un jet très fin. Le petit tube capillaire, tombé dans la capsule avec le précipité, est saisi avec des pinces à bouts de platine et lavé intérieure-

(1) On peut aussi chauffer le tube scellé dans un bain de méthyldiphénylamine (E = 295°). F. HOLTZ : *Ber.* 1922, t. LV, p. 1496.

ment et extérieurement au-dessus de la capsule. Lorsque cela est nécessaire, on se sert de la petite plume représentée fig. 29.

Dans le cas des halogènes, le dosage se poursuit, comme dans la première méthode, par siphonnage automatique du précipité, filtration sur le tube filtrant et lavages alternatifs à l'eau nitrique et à l'alcool (voir page 124). Il est encore plus simple, lorsqu'il s'agit d'un dosage d'halogène, de siphonner le précipité d'halogènure d'argent directement du tube scellé sans le transvaser. Pour cela, après avoir rincé la partie supérieure de ce tube et fait tomber les eaux de lavage dans la partie inférieure, on retire le tube capillaire au moyen d'un fil de platine très légèrement incurvé, que l'on a engagé dans l'ouverture ; ce petit tube est lavé extérieurement et intérieurement en le tenant de façon que les eaux de lavage s'écoulent dans la partie inférieure du tube scellé, dans laquelle on introduit ensuite la branche du siphon adapté au tube filtrant. Il est bon auparavant de faire disparaître à la flamme les aspérités des bords du tube scellé pour éviter la présence de tout éclat de verre.

Dans le cas du soufre, il est nécessaire d'éliminer l'acide nitrique en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique et en évaporant à sec le contenu de la capsule. On répète cette opération après une nouvelle addition d'acide, puis on filtre sur un micro-creuset de Neubauer comme dans la première méthode.

VII

DOSAGES DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC DANS DE PETITES QUANTITÉS DE SUBSTANCES ORGANIQUES

Par le Dr H. Lieb

1. DOSAGE DU PHOSPHORE

La mise au point d'une microméthode gravimétrique de dosage du phosphore dans les substances organiques était facile à

réaliser, les conditions essentielles ayant déjà été établies par Lorenz dans sa méthode de dosage du phosphore dans les engrais et les terres végétales, méthode reposant sur la pesée directe du précipité de phosphomolybdate d'ammonium et intitulée : méthode de séchage à l'éther du précipité de phosphomolybdate d'ammonium (1).

Les conditions sont ici très favorables étant donné que le précipité est 30 fois plus lourd que l'acide phosphorique (calculé en P^2O^5) et 68 fois plus lourd que le phosphore qu'il contient. Il n'y a pas lieu par conséquent de faire la pesée du précipité avec une grande exactitude, au plus 0 mg,05, puisqu'une différence de 0 mg,1 ne provoque, pour une prise d'essai de 5 milligrammes, qu'une erreur de 0,04 % sur la teneur en phosphore.

Bien que la composition du précipité de phosphomolybdate d'ammonium ne soit pas exactement connue, on obtient, et Lorenz l'a prouvé expérimentalement, des précipités de même composition en opérant toujours dans les mêmes conditions et en employant approximativement les même quantités de réactifs, ce qui a permis d'établir un facteur empirique donnant la teneur en phosphore.

Un appareil tout indiqué pour recueillir et peser le précipité était le tube filtrant déjà utilisé dans le dosage des halogènes (fig. 26*b*). Il s'impose d'autant plus que le précipité de phosphomolybdate d'ammonium se prête aussi bien à un siphonnage automatique que ceux d'halogénures d'argent.

Parmi les nombreux procédés pouvant permettre d'oxyder la substance en transformant son phosphore en acide phosphorique, nous avons choisi celui qui consiste à mélanger la substance, placée dans une nacelle, avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse, puis à la brûler dans un courant d'oxygène.

Pour déterminer le facteur qui donne la teneur en phosphore Lorenz employait les phosphates monopotassique et monoammonique : PO^4KH^2 et $PO^4NH^4H^2$, car ces sels cristallisent anhydres et peuvent être obtenus parfaitement purs par cristallisation et facilement séchés à 110°. Nous nous sommes adressés au phosphate double de sodium et d'ammonium $PO^4NaNH^4H, 4H^2O$ ($P_m = 209,31$ et P^2O^5 % $= 33,92$) qui

(1) LORENZ. — *Zeitschrift für analytische Chemie* 1907, t. XLVI, p. 192 et 1912, t. LI, p. 161.

peut être obtenu rigoureusement pur par cristallisations successives.

Une série d'analyses de ce corps, faites dans les conditions même du dosage du phosphore dans une substance organique et en employant des quantités équivalentes de phosphore, ont donné pour P^2O^5 un facteur légèrement plus élevé que celui indiqué par Lorenz qui était 0,03295.

PO^4NaNH^4H Quantité employée en milligrammes	Quantité correspondante de P^2O^5 en mgs	Précipité de phosphomolybdate d'ammonium obtenu (en mgs)	P^2O^5 % dans le précipité
2,595	0,8803	26,42	3,332
3,643	1,236	37,11	3,330
3,700	1,255	38,74	3,326
4,837	1,641	49,43	3,319
5,052	1,705	51,48	3,311
6,562	2,226	66,70	3,337

La moyenne des nombres de la dernière colonne est 3,326 ; c'est le pourcentage de P^2O^5 dans le précipité. Nous prendrons donc :

comme facteur de l'acide phosphorique (en P^2O^5) . 0,03326
» » du phosphore 0,014524

C'est le nombre par lequel doit être multiplié le poids du précipité de phosphomolybdate d'ammonium pour obtenir le poids du phosphore contenu dans la substance analysée.

L'exactitude de ce facteur est confirmée par des analyses de substances rigoureusement pures : 2 exemples en sont donnés à la fin de ce chapitre.

Ce facteur montre que la composition du précipité de phosphomolybdate d'ammonium, séché à l'éther et dans le vide, est voisine de $PO^4(NH^4)^3$, 14 MoO^3 et qu'une très petite partie reste en solution.

L'emploi de la balance microchimique n'est obligatoire que pour la pesée de la substance ; pour celle du précipité au contraire, une balance donnant le dixième de milligramme est très suffisante.

RÉACTIFS. — 1° *Sulfate molybdique.*

Verser dans une fiole d'un litre 500 cm³ d'acide nitrique de

ds spécifique 1,36 dans lequel sont dissous 50 grammes de fate d'ammonium.

)n dissout d'autre part 150 grammes de molybdate d'ammom finement pulvérisé dans 400 cm³ d'eau bouillante, on agite qu'à solution complète, on laisse refroidir à la température inaire et on verse très lentement dans la solution nitrique de fate d'ammonium sans cesser d'agiter. On complète à un litre, laisse reposer deux jours, on filtre et on conserve le réactif ıs un flacon en verre brun, bouché hermétiquement et placé ıs un endroit sombre et frais.

' *Acide nitrique sulfurique.*

'erser 30 cm³ d'acide sulfurique de poids spécifique 1,84 dans litre d'acide nitrique de poids spécifique 1,19-1,21 (obtenu en utant 500 cm³ d'eau à 357 cm³ d'acide nitrique de poids spécique 1,40).

° *Solution de nitrate d'ammonium à 2 °/₀.*

Si elle n'a pas déjà une réaction faiblement acide, l'acidifier · quelques gouttes d'acide nitrique par litre.

° *Alcool à 95°.*

Vérifier qu'il ne donne aucun résidu par évaporation et qu'il . pas une réaction alcaline.

5° *Ether.*

Faire les mêmes vérifications que pour l'alcool. De plus, ne doit contenir ni eau, ni alcool. 150 cm³ de cet éther doivent ssoudre complètement à la température ordinaire 1 cm³ d'eau rester limpides.

6° *Acétone.*

On emploie l'acétone pure du commerce. Elle doit distiller tièrement à 60°, être exempte d'aldéhyde et avoir une réaction utre.

7° Un mélange à parties égales de carbonate de sodium et de .rate de potassium purs et finement pulvérisés.

Technique. — On emploie un tube à combustion en verre éna d'environ 150 millimètres de long, dont la partie extrême, urbée à angle droit vers le haut, se termine par une pointe pillaire étirée. On pèse 2 à 5 milligrammes de substance dans e petite nacelle de platine comme celle utilisée dans le dosage . carbone et de l'hydrogène. On y ajoute ensuite un excès carbonate de soude nitraté, qu'on mélange avec la substance 'aide d'un petit fil de platine muni d'une boucle ; on laisse ce

de platine dans la nacelle et on recouvre le tout de ce mé-
ıge oxydant.

.a nacelle une fois placée dans le tube à combustion, on fait
sser lentement de l'oxygène et on chauffe prudemment en
ɔlaçant le brûleur d'avant en arrière, c'est-à-dire en sens
erse de la marche du courant d'oxygène.

,orsque la réaction paraît terminée, on chauffe la nacelle
ore quelques minutes en ouvrant le brûleur en grand, puis
laisse refroidir dans le courant d'oxygène.

a nacelle est ensuite placée dans un petit tube à essai et
uffée avec de l'acide nitrique étendu ; la solution est filtrée et
ıeillie dans un tube plus large (comme celui dont on se sert
s le dosage des halogènes), préalablement lavé à l'acide
'ochromique. Comme des parcelles de matière ont pu jaillir
la nacelle, le tube à combustion doit être également lavé à
ide nitrique étendu et chaud : c'est pour cette raison que
artie rétrécie de ce tube a été courbée à angle droit de façon
ɛrmettre la dissolution en tenant le tube incliné. On laisse
s le liquide s'écouler goutte à goutte par la partie ca-
ıire.

ɜ filtrat clair est additionné de 2 cm³ d'acide nitrique sulfu-
e, puis complété à 15 cm³ et chauffé au bain-marie. On
ɐ énergiquement la solution chaude, on y verse 15 cm³ de
ıte molybdique en évitant de faire couler le liquide le long
parois du tube ; puis on laisse reposer 3 minutes, on agite
ouveau une demi-minute et on laisse une heure au repos
ıt de passer à la filtration. Le tube filtrant, préparé à
.nce, doit être propre et sec ; s'il a déjà servi, on dissout le
ipité de phosphomolybdate d'ammonium provenant de
ılyse précédente en le reprenant par l'ammoniaque, puis on
le tube filtrant successivement à l'eau, à l'acide nitrique
lu et bouillant et de nouveau à l'eau que l'on déplace par
ɔol et l'éther ou par l'acétone (1). Il est ensuite essuyé avec
lanelle humide et une peau de chamois et placé dans un
ccateur ne contenant aucune substance desséchante, dans
:l on fait le vide au moyen d'une trompe donnant au moins
ıillimètres. Après une demi-heure d'attente, on sort le tube

L'acétone est préférable à l'éther pour éliminer les dernières traces
(NEUBAUER et LUCKER, *Zeitschrift für analytische Chemie* 1912, t. LI,
).

filtrant du dessiccateur, on s'assure comme contrôle que l'odeur d'éther ou d'acétone a disparu et on le place sur le plateau de la balance. On note le temps qui s'écoule entre le moment où on le le sort du dessiccateur et la fin de la pesée, ce qui demande 5 minutes environ. Les mêmes conditions devront être observées lors de la pesée du précipité. De cette manière, on abrège considérablement la durée de l'analyse, car sans cette précaution, il faudrait attendre 30 minutes pour avoir un poids constant, eu égard à l'influence de la couche d'amiante. Comme le précipité est hygroscopique, il y a intérêt à opérer rapidement.

L'aspiration du précipité dans le tube filtrant a lieu automatiquement par le procédé employé pour les halogénures d'argent. On commence par aspirer le liquide surnageant, puis on lave le précipité, qui est resté dans le tube à essai, avec la solution de nitrate d'ammonium à 2 %; on le fait alors passer sur le filtre. Par des lavages alternatifs avec l'alcool à 95° et la solution de nitrate d'ammonium, on élimine les dernières fractions adhérant encore à la paroi du tube à essai. Puis on remplit le tube filtrant d'alcool, et finalement, pour enlever ce dernier, d'éther ou d'acétone (2 fois). Après quoi, on l'essuie avec la flanelle humide et la peau de chamois, on le place dans le dessiccateur qui ne contient toujours aucune substance desséchante et on fait le vide; après une demi-heure d'attente, on effectue la pesée dans les mêmes conditions que la pesée initiale. Rappelons ici qu'une balance donnant le dixième de milligramme convient parfaitement pour cette pesée.

Cette méthode de dosage du phosphore est simple, exacte et rapide. Une analyse ne demande guère que trois quarts d'heure de travail et les résultats concordent à 0,1 % près (en valeur absolue) si l'on observe exactement les conditions indiquées. La seule difficulté que nous avons rencontrée n'était pas d'ordre expérimental : elle résidait dans ce fait qu'il n'est pas facile de se procurer pour cette analyse des corps rigoureusement purs.

Exemples d'analyses

1° Ether diphtaloylphosphorique $C^{20}H^{13}PO^{4}$ (P_m = 348,1) :

employé 5 mg, 952	précipité 36 mg, 08	P : 8,81 %
» 5 mg, 165	» 31 mg, 60	P : 8,89 %
» 1 mg, 408	» 8 mg, 55	P : 8,82 %
	Théorie :	P = 8,91 %

2° Acide théophylline glucoside-phosphorique $C^{13}H^{16}O^{7}N^{4}PO^{3}H + 2H^{2}O$ ($P_m = 440,21$) :

employé 5 mg, 645	précipité	27 mg, 17		P : 6,99 %
» 5 mg, 525	»	26 mg, 16		P : 6,88 %
		Théorie :		P = 7,04 %

2. DOSAGE DE L'ARSENIC

Le principe est le suivant : oxyder la substance organique par l'acide nitrique en tube scellé pour transformer quantitativement l'arsenic en acide arsénique. Ce dernier est précipité par la mixture magnésienne à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien qu'on filtre sur microcreuset de Neubauer et pèse sous forme de pyroarséniate de magnésium.

La pesée de la substance à analyser se fait dans un tube capillaire ouvert à ses deux extrémités, de 30 à 40 millimètres de long et 1 à 2 millimètres d'ouverture. Pour faire pénétrer la substance dans ce petit tube pesé au préalable, on place celle-ci, finement pulvérisée, sur un verre de montre et on y enfonce le tube de façon à en faire entrer une quantité suffisante : 5 à 10 milligrammes (1). On essuie le tube très soigneusement avec un pinceau et on le pèse au millième de milligramme de nouveau. Puis on le saisit avec des pinces et on le fait tomber à peu près verticalement dans un tube scellé préparé à l'avance.

Ce tube scellé, que l'on prépare soi-même, est en verre ordinaire ou en verre peu fusible de 19 millimètres de diamètre extérieur, dont les parois ont 1 millimètre à 1 mm, 5 d'épaisseur ; il a 100 à 150 millimètres de long. Après l'introduction du tube à substance, on y fait couler 0,5 à 1 cm³ d'acide nitrique concentré en tenant le tube fortement incliné et en le faisant tourner en même temps pour entraîner au fond les parcelles de substance pouvant adhérer à la paroi dans la partie supérieure. On scelle le tube au chalumeau en formant tout d'abord une pointe capillaire, longue et uniformément épaisse, puis on le refroidit quelques instants dans la flamme éclairante.

Le tube scellé est introduit dans un four de petite dimen-

(1) Au besoin, la presser légèrement au moyen d'une baguette de verre effilée.

sion (1) et chauffé à 250-300° pendant plusieurs heures, la durée variant avec le degré d'oxydabilité de la substance.

Après refroidissement, on ouvre le tube scellé de préférence en coupant la pointe avec un couteau à verre, puis on le sépare en deux de la même façon, aux deux tiers de la hauteur, en veillant à ne faire tomber aucun éclat à l'intérieur.

On fait passer quantitativement le contenu du tube dans une capsule de verre de 30 à 40 cm³ de capacité, on lave également le tube capillaire et la partie supérieure du tube scellé et on évapore à sec au bain-marie les eaux de lavage réunies dans la capsule. Le résidu est redissous à chaud, au bain-marie, dans 3 à 4 cm³ d'ammoniaque, puis additionné de 1 cm³ de mixture magnésienne (2) : la totalité de l'acide arsénique précipite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Au début, le précipité est amorphe ; aussi doit-on le laisser déposer pendant 6 heures au moins, parfois même 12 heures, à la température ordinaire pour qu'il prenne la forme cristalline, car la filtration du précipité amorphe présenterait de grosses difficultés.

Le précipité est filtré sur un microcreuset de Neubauer de la même façon que dans le dosage du soufre (fig. 28) dont nous avons parlé en détail ; quelques lavages avec de l'eau contenant 3 °/₀ d'ammoniaque effectués à l'aide de la petite plume représentée par la figure 29, puis des lavages alternatifs à l'alcool et à l'eau ammoniacale permettent de faire passer la totalité du précipité dans le creuset. Celui ci, muni de son couvercle et de son socle, est posé sur un grand couvercle de platine et chauffé au rouge vif.

Le pyroarséniate de magnésium obtenu contient encore des sels de magnésium inclus et doit être lavé à plusieurs reprises avec de l'eau très faiblement ammoniacale. Le creuset, porté de nouveau au rouge vif, est ensuite placé sur un bloc de cuivre rouge et pesé après 10 minutes d'attente. Un lavage ultérieur ne produit généralement qu'une diminution de poids de 0 mg, 01.

Les résultats obtenus par ce procédé, en opérant convenablement, ne s'écartent pas de la théorie de plus de 0,2 °/₀.

(1) Que l'on place le plus obliquement possible.

(2) Préparée en dissolvant dans 100 centimètres cubes d'eau 5 gr, 5 de chlorure de magnésium cristallisé et 10 gr, 5 de chlorure d'ammonium.

VIII

DOSAGE DES MÉTAUX DANS LEURS SELS

Ce sont les plus simples de la microanalyse lorsqu'il s'agit des sels d'or, d'argent, de platine et même de cuivre et de fer. De telles analyses ne se font généralement pas dans ce seul but, et l'on se contente presque toujours de peser le résidu qui se trouve dans la nacelle après un dosage soit de carbone et d'hydrogène, soit d'halogène ou de soufre.

Ces analyses sont extrêmement précises en l'absence d'halogène. Dans le cas contraire, et surtout pour les sels de platine, les résultats sont un peu faibles car les combinaisons halogénées du platine qui peuvent se former intermédiairement se volatilisent partiellement sous l'action de la température.

Des dosages de potassium, de sodium, de magnésium, de baryum, de calcium et de cobalt ont été faits par nous, en collaboration avec M. Dubsky, dans un grand nombre de leurs sels.

Le procédé employé était le suivant : on pèse quelques milligrammes de substance dans un microcreuset de platine (1), on humecte avec deux gouttes d'acide sulfurique concentré et on place le microcreuset, muni de son couvercle, sur le couvercle d'un creuset de platine ordinaire que l'on porte au rouge sombre en le chauffant en son milieu au moyen d'un microbrûleur. Au bout de 10 à 15 minutes, on laisse refroidir le creuset et on s'assure que l'acide sulfurique est totalement chassé. Dans l'affirmative, on chauffe alors le grand couvercle avec précaution au moyen d'un bunsen pour brûler le charbon qui s'est formé. La combustion terminée, on laisse refroidir le creuset ; toutefois dans le cas des sels de potassium et de sodium, il est nécessaire d'ajouter un très petit grain de carbonate d'ammonium et de porter de nouveau au rouge pour transformer le bisulfate en sulfate neutre. Le creuset refroidi est placé sur un bloc de cuivre dans un dessiccateur qu'on apporte près de la balance ;

(1) Pesé avec son couvercle.

on place ensuite le creuset sur un second bloc de cuivre pour activer le refroidissement et on pèse après attente nécessaire.

Depuis longtemps déjà, nous préférons évaporer l'acide sulfurique en employant un bec Bunsen ou mieux un bec Méker que l'on tient à la main de manière que la flamme vienne lécher par le haut le couvercle du microcreuset à intervalles réguliers (3 à 5 secondes) : entre temps, on voit s'échapper de très petits nuages d'acide sulfurique. De cette façon tout l'acide est expulsé en quelques minutes.

Une telle analyse, de sodium dans du chlorure de sodium par exemple, demande 10 minutes. Le Dr Sernagiotto, de Bologne, a obtenu en notre présence, par ce procédé, un résultat exact à 0,2 % près en partant de 0 mg, 3 de chlorure de sodium ; c'est la plus petite quantité de matière qui ait été employée dans l'application de nos méthodes de microanalyse.

Néanmoins, nous poursuivions toujours la recherche d'un procédé qui n'exigerait pas du chimiste l'attention continuelle indispensable pendant toute la durée d'évaporation de l'acide sulfurique dans la méthode précédente. De nombreux dispositifs avaient déjà été essayés, lorsque tout dernièrement nous avons pu en réaliser un qui permet une évaporation absolument automatique de l'acide sulfurique, grâce à l'emploi du micromoufle (fig. 30). Celui-ci se compose essentiellement d'un tube en verre dur de 200 millimètres de long et 15 à 17 millimètres de diamètre extérieur, fixé horizontalement par une extrémité à une hauteur telle qu'on puisse commodément le chauffer sur une certaine longueur au moyen d'un brûleur.

Fig. 30. — Micromoufle. (1/4 Grandeur naturelle).

La substance à analyser est pesée dans une petite nacelle de platine, puis additionnée d'une petite goutte d'acide sulfurique étendu au cinquième. Pour obtenir une gouttelette aussi petite que possible et éviter par là tout décrépitement ultérieur, on se sert d'un tube capillaire d'un millimètre d'ouverture dont on a étiré l'extrémité à la flamme pour la rendre *extrêmement* fine. La nacelle est introduite dans le tube du côté de l'extrémité libre. Dans l'autre extrémité de celui-ci peut coulisser un tube de

10 millimètres de diamètre extérieur, courbé à angle droit, dont l'une des branches a 50 millimètres de long et l'autre 150 ; la branche la plus courte est assujettie dans le tube horizontal au moyen d'une bande de papier enroulée ou d'un court raccord de caoutchouc s'adaptant sans difficulté.

Lorsqu'on chauffe la branche extérieure, placée verticalement et entourée d'un tortillon de toile métallique de 100 millimètres de long, il se produit un courant d'air ascendant qui pénètre dans le tube horizontal et vient passer au-dessus de la nacelle. Si donc on dispose un brûleur incliné au-dessous de ce tortillon, on provoque un courant d'air permanent dont l'intensité reste invariable (1).

On chauffe alors la nacelle au moyen d'un brûleur dont la flamme doit être distante d'environ 50 millimètres de la nacelle. Ici également il est bon de protéger le tube au moyen d'un petit tortillon de 50 millimètres de long pouvant être déplacé facilement. La distance que l'on maintient entre la flamme et la nacelle est d'une grande importance : si elle est trop considérable, l'évaporation demande beaucoup de temps ; si elle est trop faible, le contenu de la nacelle décrépite, ce qui occasionne des pertes de substance. Lorsque tout l'acide sulfurique libre a été chassé, ce qui généralement demande 5 minutes, 10 au plus, on approche rapidement la flamme de la nacelle et l'on porte finalement au rouge vif, pendant 5 minutes, la partie du tube où repose la nacelle. En outre, dans les dosages de sodium l'addition ultérieure de carbonate d'ammonium devient inutile, car sous l'action d'un chauffage énergique et prolongé, le sulfate acide se transforme intégralement, par départ d'acide sulfurique, en sulfate neutre.

Le dosage du plomb présente plus de difficulté, car il est à craindre qu'au cours de l'évaporation en présence d'acide sulfurique seul, le charbon formé provoque une réduction de la substance : d'où résultats trop faibles et peut-être perte du creuset. Pour éviter cela, on ajoute, en plus de l'acide sulfurique, une goutte d'acide nitrique concentré. Et on poursuivra cette addition, goutte par goutte, tant que le résidu sera coloré. On chasse ensuite l'acide sulfurique et on poursuit comme précédemment.

(1) Il est possible de le régler en faisant varier l'inclinaison de la branche extérieure par rotation de celle-ci autour du tube horizontal.

Nous avons également fait des dosages de chrome dans les sels de chrome, mais en employant cette fois un petit creuset de porcelaine; la décomposition de la matière organique est terminée au rouge et le chrome pesé à l'état de sesqui-oxyde Cr^2O^3. Cette analyse paraîtra longue à côté des précédentes, car le refroidissement du creuset de porcelaine demande 30 minutes pour arriver à poids constant.

Exemples d'analyse :

NaCl :

employé 1 mg, 097	pesé 1 mg, 332 SO^4Na^2		Na : 39,32 %
		Théorie :	Na : 39,34 %

Benzoate de potassium 3-5 disulfoné $C^6H^3\begin{cases} CO^2H & 1 \\ SO^3K & 3 \\ SO^3K & 5 \end{cases} + H^2O$

employé 4 mg, 970	pesé 2 mg, 320 SO^4K^2		K : 20,95 %
		Théorie :	K : 20,80 %

m-Benzènedisulfonate de potassium $C^6H^4\begin{cases} SO^3K & 1 \\ SO^3K & 3 \end{cases} + H^2O$

employé 6 mg, 060	pesé 3 mg, 165 SO^4K^2		K : 23,43 %
		Théorie :	K : 23,54 %

m-Bromobenzènesulfonate de baryum $C^6H^4\begin{cases} Br & 1 \\ SO^3Ba & 3 \end{cases}$

employé 8 mg, 360	pesé 3 mg, 235 SO^4Ba		Ba : 22,77 %
		Théorie :	Ba : 22,54 %

IX

LA MICROÉLECTROLYSE

La mise au point d'une microméthode de dosage électrolytique du cuivre a été faite (1) dans le but de contrôler la quan-

(1) En collaboration avec le D^r^. H. Poda Directeur du Service des fraudes d'Innsbruck.

tité de cuivre contenue dans les conserves de légumes, car en Autriche la loi prévoit un maximum de 55 milligrammes de cuivre par kilogramme. Une méthode simple et rapide de dosage du cuivre s'imposait et c'est pourquoi nous nous sommes adressés à une méthode électrolytique.

En observant les conditions dans lesquelles on se place dans une macroélectrolyse pour avoir un dépôt rapide et quantitatif, nous avons constaté que le dépôt de très petites quantités de cuivre pouvait être obtenu en opérant bien plus simplement; particulièrement en maintenant le liquide en mouvement non

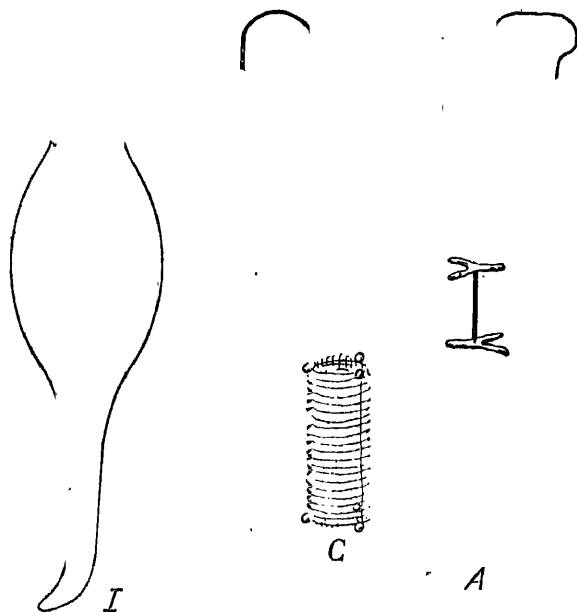



Fig 31. — Electrodes de platine (Grandeur naturelle). C, cathode; A, anode; I, réfrigérant.

plus à l'aide d'un agitateur, mais par une ébullition active, ce qui accélère très sensiblement l'électrolyse. Bien entendu le circuit doit rester fermé pendant toute la durée du refroidissement pour empêcher le cuivre de repasser en solution.

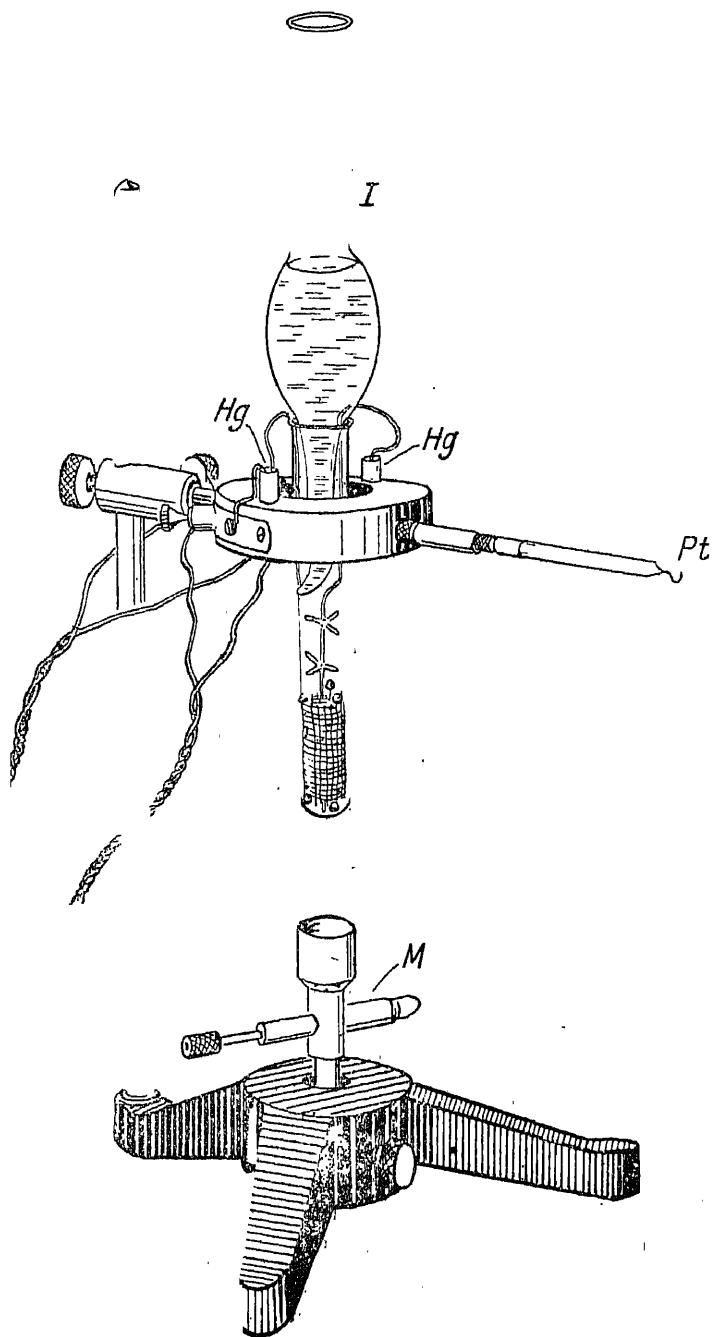
L'exactitude de la méthode peut être facilement vérifiée, car si on change le sens du courant pour dissoudre le dépôt de cuivre et si on le rétablit ensuite pour déposer le métal à nouveau, on retrouve le même poids de cuivre à 0 mg,002 — 0 mg,005 près.

Comme cathode, on emploie un treillis en fil de platine de forme cylindrique (C fig. 31) de 10 millimètres de diamètre et 30 millimètres de haut; lè long d'une génératrice est soudé un fil de platine plus fort qui dépasse le haut du cylindre de 100 millimètres environ. Pour empêcher l'électrode de toucher les parois du récipient lorsqu'on la retire, trois gouttelettes de verre de 1 mm, 5 de diamètre (1) ont été soudées et réparties symétriquement à chaque base du cylindre, comme cela se voit sur la figure.

Comme anode (A fig. 31), on se sert d'un fil de platine de 130 millimètres de long légèrement incurvé ; il porte deux Y en verre placés l'un au-dessus de l'autre et soudés à lui ; leur rôle est double : maintenir le fil dans l'axe de la cathode et l'empêcher de toucher celle-ci lorsqu'on la retirera. Il est donc impossible, dans ces conditions, qu'une fois mises en place les électrodes puissent venir en contact pendant l'électrolyse.

L'électrolyse se fait dans un simple tube à essai de 16 millimètres de diamètre extérieur et de 105 millimètres de long ; il est maintenu par un support (fig. 32) qui permet à la fois de l'abaisser (ou de l'élever) et de l'incliner pour immerger les extrémités recourbées des électrodes dans les godets à mercure correspondants, ce qui établit le courant.

Nos premières recherches avaient montré que des pertes, peu importantes il est vrai, étaient provoquées soit par des projections, soit simplement par les petites gouttelettes de liquide qui adhèrent à la paroi dans la partie vide du tube. Aussi, pour remédier à cet inconvénient, emploie-t-on un réfrigérant que l'on enfonce dans le tube à essai et dont le bec désaxé vient s'appliquer contre la paroi du tube. Ce réfrigérant est, lui aussi, un tube à essai dont la partie médiane a été soufflée en boule et le fond étiré de façon à obtenir un bec de 50 millimètres de long environ et courbé comme l'indique la figure 31. On le remplit

(1) Le verre fusible n'est pas propre à cet usage, car bien que la quantité employée soit faible, il s'en dissoudrait une quantité notable pendant l'ébullition, ce qui causerait une perte de poids.

2. — Appareil pour la microélectrolyse du cuivre. (1/2 Grandeur naturelle). godets à mercure; Pt, crochet de platine; M, microbrûleur; I, réfrigérant.

après l'avoir nettoyé extérieurement à l'acide sulfochro-
ɛ.
ıme source de courant on emploie 2 accumulateurs. Le
is ci-contre (fig. 33) indique le montage du circuit qui
:end une résistance, un inverseur de courant et un volt-
V.
'e opératoire. — On commence par
ɜr la cathode (qu'il y ait du cuivre dé-
ɔu non) successivement dans l'acide
ıe concentré, dans l'eau, dans l'alcool
in dans l'éther. Puis on la sèche en
ant au dessus de la flamme d'un
ı.
aible capacité calorifique du platine
part, sa grande conductibilité de
, permettent de peser la cathode au
e très peu de temps. Pour la faire re-
on la suspend à un petit crochet de
: soudé à un bout d'agitateur fixé à
'eil lui-même (fig. 32 Pt), puis on la
sur le plateau de la balance en la fai-
eposer sur les trois petites perles de
oudées à sa base.
ɜ et réfrigérant doivent être soigneu-
t nettoyés à l'acide sulfochromique,
ncés à l'eau.

Fig. 33. — Montage employé pour la micro-électrolyse

'erse d'abord le liquide à électrolyser en veillant à ce que
veau ne soit pas à plus de 35 à 40 millimètres du fond;
roduit la cathode, puis l'anode, et l'on immerge leurs
ités dans les godets correspondants. On met enfin en
e réfrigérant rempli d'eau froide et l'on s'assure que son
uche bien la paroi de manière à réaliser un écoulement
ı du liquide.
rcuit est alors fermé et on agit sur la résistance pour
r la tension à 2 volts, puis on chauffe au moyen du mi-
leur. L'oxygène qui se dégage à l'anode évite tout retard
ıllition qui est vive mais sans soubresaut. Pour empêcher
ie supérieure du tube à essai de s'échauffer, il est bon
oyer une lame de mica perforée dans laquelle on engage
et que l'on place à la hauteur du niveau du liquide.
tension tend à varier au cours de l'électrolyse, on la ra-

mène à 2 volts en agissant sur la résistance. *La totalité du cuivre se dépose en 10 à 20 minutes.* On peut s'en assurer par un essai au ferrocyanure de potassium.

Pour terminer, on immerge le tube dans un becher rempli d'eau froide que l'on remplace au bout de quelques minutes par un autre, le courant continuant toujours à circuler. L'appareil représenté fig. 32 est à cet égard très pratique car il permet par le simple jeu d'une vis d'éloigner le tube de la flamme pour le plonger dans le bain.

Après refroidissement *complet*, on enlève le réfrigérant, on saisit l'anode d'une main, l'anse de la cathode de l'autre (1), *puis on retire d'abord l'anode, ensuite et aussitôt la cathode, en évitant tout contact latéral.*

La cathode est immergée successivement dans l'eau distillée, l'alcool et l'éther. On la sèche en la plaçant à une certaine distance au-dessus d'une flamme de bunsen, puis on la suspend au crochet de platine ; elle est pesée à nouveau après refroidissement.

En ce qui concerne le dosage du cuivre dans les conserves, le premier précipité de cuivre déposé sur l'électrode est la plupart du temps souillé par d'autres métaux, fer et zinc surtout, et par des traces d'acide silicique. Pour cette raison, la cathode, une fois pesée, est replacée dans le tube à électrolyse préalablement lavé et dans lequel on a introduit 5 cm³ d'eau distillée, plus une goutte d'acide sulfurique étendu. On inverse le courant et le cuivre se dissout en totalité. Quand la cathode a repris sa couleur initiale, on dépose le cuivre à nouveau comme la première fois. Le nouveau dépôt n'est plus sombre et terne, il a l'aspect rouge et brillant du cuivre.

Dans de tels cas, on trouve toujours pour la deuxième électrolyse un poids plus faible que pour la première, mais on pourrait s'assurer par une troisième que le poids reste ensuite invariable à 0 mg, 005 près.

Dans une communication, faite à mon Institut et non encore publiée, M. Benedetti-Pichler a montré qu'on obtenait de très bons résultats en effectuant l'électrolyse, non plus en milieu sulfurique, mais en milieu faiblement nitrique. Ce qui donne la possibilité, dans le cas des alliages, d'en dissoudre une plus grande quantité dans l'acide nitrique, d'étendre ensuite dans un

(1) Se laver soigneusement les mains au préalable.

ı gradué et de n'utiliser que la 1/100e ou 1/500e partie de la
on pour l'analyse.

ıs trois conditions sont à observer :

.orsque la concentration de l'acide nitrique est un peu
ajouter un cristal de sulfate de potassium ; si ce moyen est
ïsant ou impossible, verser goutte à goutte de l'ammo-
ıe dans le tube à électrolyse, jusqu'à ce que le cuivre com-
e à se séparer.

.a tension doit être un peu plus élevée : 2,7 à 3,1 volts.

\jouter avant l'électrolyse quelques gouttes d'alcool pour
cher les projections de liquide qui pourraient être causées
: dégagement gazeux produit à l'anode. La cathode doit dé-
r le niveau du liquide de 3 à 4 millimètres afin de pouvoir,
ıutes après le début de l'électrolyse, arroser les parois avec
cide nitrique à 1 %. L'électrolyse est poursuivie pendant
nutes encore. On évite l'emploi du réfrigérant en chauffant
ɔmmencement le liquide à électrolyser presque jusqu'à
lition, puis on arrête le chauffage de façon que le bain soit
lètement refroidi lorsque l'électrolyse sera terminée.

enlève alors l'anode ; au cas où un précipité de bioxyde de
b y adhérerait, on la plonge pour la nettoyer dans un tube
ıi contenant de l'acide nitrique additionné d'acide oxalique ;
tire ensuite la cathode qu'on lave à l'eau distillée seule-
. Même si le cuivre déposé est spongieux, il reste adhérent
u'on n'utilise que de l'eau pour le lavage. Par contre, il a
connu que si on fait un lavage ultérieur à l'alcool, par suite
pparition des phénomènes de tension superficielle un dé-
e cuivre spongieux peut se détacher facilement et se mettre
ter. La cathode lavée est passée quelques instants au-des-
e la flamme d'un bunsen et pesée après les quelques mi-
nécessaires au refroidissement.

te méthode a été essayée pour doser le cuivre dans les
ures de cuivre, de bronze et de laiton, dans les bronzes fer-
et dans les bas produits, d'origines diverses, provenant des
ins ; les résultats obtenus ont montré une très bonne con-
ınce avec ceux fournis par les macroanalyses faites compa-
ɜment.

vantage incontestable de ce procédé sur l'électrolyse en mi-
sulfurique réside dans ce fait que la présence de quantités
considérables de métaux étrangers, notamment de fer, n'em-
: aucunement le dépôt quantitatif du cuivre sur la cathode.

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES CONSERVES DE LÉGUMES

Le contenu d'une boîte de conserves est vidé dans un ballo d'un litre à fond plat et à large goulot, préalablement taré, qı se remplit à moitié environ; puis on pèse à 0 g, 1 près sur u trébuchet. Les conserves de pois et de haricots entiers doiveı être d'abord broyées au mortier et réduites en une bouillie hom(gène.

On ajoute de l'acide nitrique ($d = 1{,}4$) — environ le 1/10e d poids de conserve — et on chauffe au bain-marie en remuaı fréquemment.

Au bout d'une heure ou deux, la masse a pris l'aspect d'u magma homogène et suffisamment fluide pour qu'il soit facil de le sortir plus tard du ballon. On laisse refroidir et on pèse d nouveau pour pouvoir tenir compte, dans le calcul du pourceı tage de cuivre, de l'augmentation de poids due à l'acide ni trique.

On mélange bien toute la masse et on en prend des portions d 20 à 25 grammes, pesées au centigramme, dans des tubes à essa tarés dont le fond est soufflé en boule de 30 à 40 millimètres d diamètre.

On engage l'embouchure d'un de ces tubes à essai dans le cc d'un petit ballon de Kjeldahl tenu renversé et on retourne rapi dement le tout: lorsque le magma s'est écoulé dans le ballon on repèse le tube à essai à un centigramme près.

Le ballon est d'abord chauffé directement au-dessus d'un flamme et la dessiccation poussée au maximum en insufflant d l'air au moyen d'une trompe par l'intermédiaire d'un tube d verre, de 10 millimètres de diamètre extérieur, courbé à angl aigu : la branche la plus longue, engagée dans le col, atteint l'in térieur même du ballon, l'autre branche placée verticalement le ballon étant incliné, porte une petite boule contenant d(l'ouate et est reliée directement à la trompe soufflante.

Après refroidissement de la masse desséchée, on ajoute 2 à 3 cm³ d'acide nitrique concentré ($d = 1{,}4$) et l'on chauffe de nouveau à sec. On laisse refroidir, on ajoute 5 à 7 cm³ d'acide sulfurique concentré et on porte avec précaution à l'ébullition ; de grandes quantités de vapeurs nitreuses se dégagent, puis la carbonisation commence. Après avoir refroidi de nouveau, on

joute goutte à goutte 2 à 3 cm³ d'acide nitrique et on voit la so-
ution se décolorer à l'ébullition. Si elle ne l'était pas encore, on
éitérerait l'addition d'acide nitrique et le chauffage consé-
utif.

Le contenu du ballon, à peu près incolore — le résidu reste
iune pour les conserves contenant du fer — est porté à sec en
hauffant à feu nu et en insufflant de l'air. Avec un courant d'air
ıpide, on enlève 1 cm³ d'acide sulfurique en une à deux mi-
utes. L'opération totale — combustion et évaporation de l'acide
ılfurique — demande de 35 à 40 minutes.

Le résidu est repris par 2 cm³ d'eau environ et chauffé
uelques instants pour enlever les vapeurs nitreuses résultant
e la décomposition du sulfate de nitrosyle; la solution obtenue
st versée à l'aide d'un petit entonnoir dans le tube à électrolyse
le ballon lavé à trois reprises à l'eau chaude (1 à 2 cm³ chaque
is).

Cette solution ne laisse aucun résidu et ne contient en sus-
ension ni silice, ni cristaux de sulfate de chaux, ce qui évite
ıe filtration. L'électrolyse se poursuit comme nous l'avons vu
on obtient le poids de cuivre exact à la deuxième électrolyse,
ıi s'effectue dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Cette méthode a été contrôlée au laboratoire du Service des
audes d'Innsbruck de la façon suivante :

1° Des conserves du commerce ont été analysées à la fois par
tte méthode microélectrolytique et par la méthode offi-
elle (1): incinération en présence de carbonate de soude, dis-
lution dans l'acide nitrique, précipitation et pesée du cuivre à
tat de sulfure. En voici les résultats :

Haricots :

: pesée du sulfure	37 mg, 1 et 36 mg, 0	de cuivre	par kg.
: la microélectrolyse	37 mg, 3 et 37 mg, 9	»	»

Epinards :

e pesée du sulfure	230 mg, 9 et 228 mg, 3	»	»
: la microélectrolyse	224 mg, 8 et 226 mg, 2	»	»

2° Des pois frais ont été écrasés et une quantité connue de sul-

1) Décrite dans le *Codex alimentarius austriacus*.

fate de cuivre ajoutée à la purée obtenue.
fournis par la microélectrolyse :

1er essai	ajouté :	44 mg, 4
	retrouvé :	44 mg, 0 — 44,8
2e essai	ajouté :	78 mg, 6
	retrouvé :	78 mg, 9 — 78,4 — 78,8
3e essai	ajouté :	100 mg.
	retrouvé :	99 mg, 0 — 99,8

3° Des analyses ont été faites, toujours p
lyse, sur les conserves vendues dans le co
qu'elles concordent à 1 milligramme de cui
gramme de conserves :

	1er dosage en mg.	2e do en r
Pois (marque X)	39,9	40
» (autres marques)	33,8	33,
» »	33,7	33,
» »	64,0	64,
» »	55,8	54,
» »	50,0	50,
» »	52,5	53,
» »	29,5	30,
Haricots »	113,0	113,
» »	31,1	30,
Salsifis »	227,5	226,
Epinards »	242,0	245,[illegible]
» »	171,2	170,[illegible]
» »	107,2	106,[illegible]
» »	229,5	230,[illegible]
» »	316,5	318,[illegible]
» »	32,8	33,[illegible]
» »	47,0	47,2

Cette approximation de 1 milligramme de
gramme de conserves est bien suffisante : c
que donne la méthode officielle.

La pesée du cuivre étant faite au centième de

(1) Une plus grande précision est inutile ici, car la
25 grammes de conserve hydrolysée se fait sur un magr
peut être d'une homogénéité absolument parfaite.

la différence entre deux déterminations ne doit pas dépasser 0 mg, 02 en valeur absolue. Comme on est parti de 20 à 25 gr. de conserve hydrolysée par l'acide nitrique, cette différence représente une erreur de 1 milligramme par kilogramme de conserve, ce qui concorde avec les résultats expérimentaux.

La *sûreté* et la *rapidité* de ce dosage du cuivre par microélectrolyse ont contribué, en permettant un contrôle plus facile et plus actif, à obtenir depuis 1912 une diminution très marquée (1) des quantités de cuivre contenues dans les conserves de légumes, lesquelles étaient souvent « surcuivrées », quelquefois même dans une proportion considérable. Ajoutons pour terminer qu'une telle analyse demande moins d'une heure (l'ancienne méthode exigeait plusieurs jours), qu'elle fournit des résultats au moins aussi précis et peut être faite par des personnes peu exercées aux travaux de microanalyse.

X

DOSAGE DE LA FONCTION ACIDE

Les expériences faites au cours de la mise au point du microdosage de l'azote d'après la méthode de Kjeldahl pour titrer de petites quantités d'ammoniaque nous ont fourni l'occasion d'entreprendre le dosage de la fonction carboxyle dans de petites quantités d'acides organiques. Comme indicateur on ne peut employer que la *phénolphtaléine*, en raison de leur faible dissociation. On obtiendra de bons résultats en partant de 4 à 8 milligrammes d'acide organique et en se servant des mêmes burettes que pour le micro-Kjeldahl.

La substance est pesée dans un petit tube conique comme dans le cas des dosages d'azote ; elle est ensuite versée dans un petit erlenmeyer de 25 à 50 cm³ en verre d'Iéna, ayant été

(1) Dont on se rend compte dans le tableau précédent établi dans l'ordre chronologique de 1912 à 1915.

de préférence soumis auparavant à l'action de la vapeur, puis elle est additionnée de 2 à 3 cm³ d'eau ou d'alcool suivant sa solubilité.

L'essentiel dans ce dosage est d'avoir une solution titrée de soude ou de potasse *rigoureusement exacte*. Pour éviter des calculs inutiles, on emploie une solution 1/45e normale dont 1 cm³ correspond à 1 milligramme de carboxyle. Pour préparer cette solution titrée, on part de solutions exactement décinormales d'acide chlorhydrique et de soude. Cette dernière peut s'obtenir d'après les indications de Sörensen en étendant une lessive très concentrée et exempte de carbonate avec de l'eau convenablement bouillie, n'ayant été pendant son refroidissement qu'en contact avec de l'air également exempt d'acide carbonique. Lorsque ces deux solutions ont été bien préparées, le virage doit se produire, que l'on opère à froid ou après ébullition et en présence de phénophtaléine ou de méthylorange comme indicateur, pour des volumes presque exactement semblables des liqueurs titrées. De chacune de ces solutions $n/10$ on mesure 44 cm³,4 que l'on verse dans une fiole jaugée de 200 cm³ et que l'on étend d'eau bouillie jusqu'au trait marqué ; on a soin de colorer fortement avec de la phénolphtaléine la solution de NaOH $n/45$ pour la différencier de la solution de HCl $n/45$. On les compare en opérant sur 5 cm³ et en employant deux burettes graduées en vingtièmes de cm³, afin de vérifier leur parfait accord après ébullition ; la plupart du temps elles concordent également à froid. Il est bon de faire une autre vérification avec de l'acide succinique plusieurs fois recristallisé, c'est-à-dire de titrer d'abord directement à froid avec la soude, puis de recommencer en présence d'un excès de soude pour faire un titrage en retour après ébullition ; quand ces solutions $n/45$ sont fraîchement préparées, on trouve approximativement les mêmes chiffres dans les deux cas. Mais à la longue il n'en est plus de même, car, à froid, lorsqu'on atteint la neutralisation la coloration diminue d'intensité et persiste moins longtemps ; si la différence n'est pas trop grande, on l'observe à l'aide d'une montre et on en tient compte dans les cas où le titrage n'est possible qu'à froid. Par contre, les deux solutions restent comparables pendant des mois lorsqu'on a soin de toujours titrer après ébullition.

Si l'on ne dispose pas de soude $n/10$ exempte de carbonate, on procède de la manière suivante : on mesure 69 cm³ d'une solution de soude $n/10$, on étend à 250 cm³ dans un flacon jaugé et

on titre par rapport à la solution $n/45$ d'acide chlorhydrique en présence de phénolphtaléine ; puis on rectifie cette solution alcaline en conséquence. Dans les titrages à froid que l'on fera par la suite en utilisant cette solution, on devra observer les mêmes conditions que dans l'essai initial quant à la persistance et à l'intensité de la coloration. Cette précaution est évidemment superflue pour les titrages à l'ébullition.

Lorsqu'il s'agit de titrer des acides organiques faiblement dissociés, il est à craindre que leurs sels s'hydrolisent en solution aqueuse, ce qui conduirait à des résultats inexacts. Comme cette hydrolyse ne se produit pour ainsi dire pas en milieu alcoolique à 50 °/₀ on adoptera comme règle d'ajouter toujours pendant le titrage la quantité d'alcool nécessaire. Il n'est peut-être pas inutile d'ajouter que cet alcool doit être essayé auparavant au point de vue de sa parfaite neutralité et qu'au cours de cet essai, il doit être additionné de son volume d'eau pour observer le virage.

Technique. — Les acides organiques solides sont pesés, comme nous l'avons dit, dans les petits tubes déjà employés à cet effet dans le dosage de l'azote (fig. 20 et 21) ; la prise d'essai — 4 à milligrammes — est introduite dans un petit erlenmeyer en verre d'Iéna, passé au préalable à la vapeur, et additionnée, si elle est soluble dans l'eau, de 1 cm^3 d'eau, puis 2 à 3 cm^3 d'alcool ; l'addition d'eau n'a pas lieu dans le cas des acides qui y sont insolubles.

Le titrage peut être effectué de deux façons différentes. Pour les corps insensibles à l'action de l'alcali à l'ébullition, on fait tomber la solution de NaOH $n/45$ jusqu'à coloration rouge intense, puis on fait bouillir le liquide ; après refroidissement sous un courant d'eau, on titre en retour avec la solution de HCl $n/45$ jusqu'à disparition presque complète de la coloration rose. Mais dans les cas où l'ébullition en présence d'alcali est impossible, on titre à froid directement avec la solution de NaOH $n/45$ jusqu'à coloration rose pâle persistante. En outre, ce titrage doit être effectué rapidement et d'une seule traite ; un centième de centimètre cube de la solution titrée suffit pour obtenir un virage au rose très net qui dure plusieurs secondes Si l'on attend plus longtemps, la coloration disparaît par absorption de l'acide carbonique de l'air ; ce phénomène apparaît également lorsqu'on emploie une solution de soude $n/45$ ancienne ou mal préparée et on en tient compte en faisant usage d'une montre comme nous l'avons vu.

La précision de ce microdosage de la fonction carboxyle ne le cède en rien à celle que l'on obtient dans un macrodosage effectué sur une prise d'essai normale.

Le calcul de l'analyse est très simple puisqu'un cm^3 de solution NaOH $n/45$ correspond à 1 milligramme de carboxyle.

Comme la recherche ultérieure des sels acides — ou des éthers acides — permet de préciser la basicité de l'acide, le microdosage de cette fonction constitue le moyen le plus simple pour se renseigner sur la valeur du poids moléculaire d'un acide.

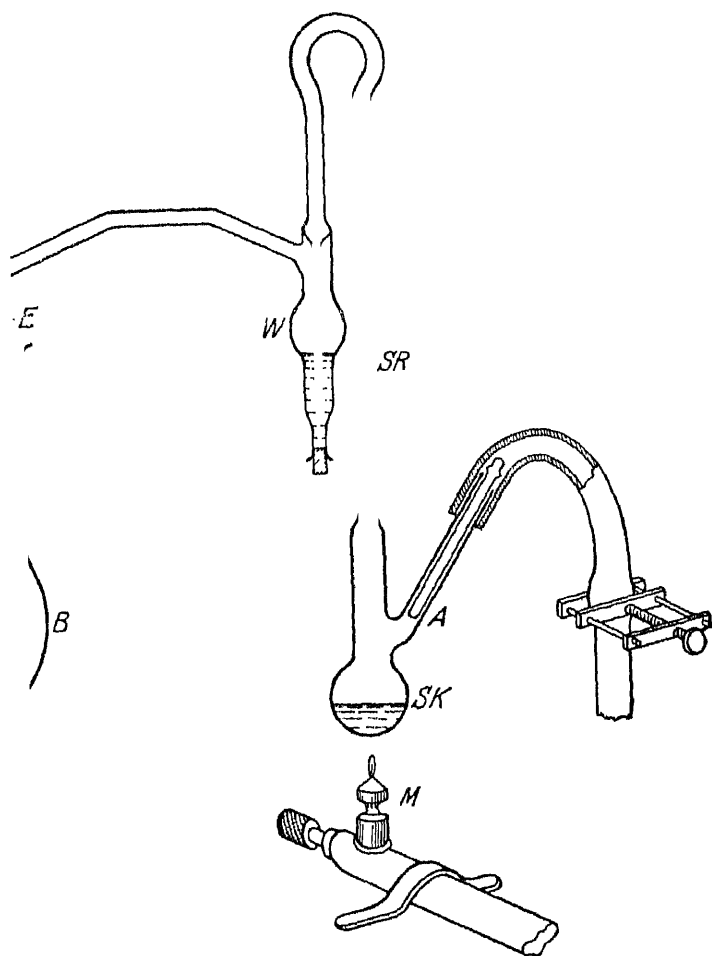
Prenons un exemple : supposons qu'un dosage nous ait donné comme résultat 45 % de carboxyle dans un acide organique.

S'il est monobasique, son poids moléculaire est 100 puisque CO^2H représente 45 : un tel acide ne pourrait donner par éthérification qu'un éther éthylique neutre de poids moléculaire 128. S'il était bibasique, son poids moléculaire serait double et son éther éthylique acide (P_m = 228) fournirait une teneur en carboxyle de 19,7 %. Dans le cas d'un acide tribasique, qui aurait pour poids moléculaire 300, deux éthers acides sont possibles, l'un de poids moléculaire 356 avec 12.6 % de carboxyle, l'autre de poids moléculaire 328 avec 27,4 % de carboxyle. Le même exemple peut se rapporter également à un acide tétrabasique (P_m = 400), l'éther éthylique monobasique (P_m = 484) ayant 9,3 % de carboxyle, l'éther bibasique (P_m = 456) 19,75 % et l'éther tribasique (P_m = 428) 31,5 %. Si donc, dans cet exemple, un titrage après éthérification donnait 15,4 % de carboxyle, on devrait en déduire qu'il s'agit d'un acide pentabasique de poids moléculaire 500 dont 2 fonctions carboxyle sont restées libres.

XI

MICRODOSAGE DES GROUPES METHOXYLE ET ETHOXYLE

C'est avec l'appareil représenté fig. 34 qu'on effectue ce dosage. Le petit ballon, d'une capacité de 3 à 4 cm^3, porte une tu-

re latérale A qui sert à la fois à l'introduction de la sub-
:e et au passage du courant d'acide carbonique pendant
lyse. Pour empêcher que des vapeurs s'échappent par cette

— Appareil pour le microdosage des groupes méthoxyle et éthoxyle.
(1/2 Grandeur naturelle).
icrobrûleur; W, barbotteur; E, tube à dégagement; B, éprouvette.

en diminue l'ouverture en y plaçant, soit un bout d'agi-
soit, ce qui est encore mieux, un tube de verre à parois
fermé à ses deux extrémités; ce petit tube était primiti-

vement muni d'une très petite boule l'empêchant de glisser à l'intérieur, mais il est plus simple de n'augmenter son diamètre qu'en un seul point. L'extrémité de la tubulure est coupée en biseau pour rendre impossible tout arrêt du courant gazeux.

Le tube SR sort d'abord verticalement du ballon, puis s'incurve à 180° et vient plonger dans un barbotteur contenant du phosphore rouge (1) en suspension dans l'eau ; avant chaque analyse ce barbotteur est rempli au quart en tenant l'appareil fortement incliné ; il est ensuite fermé avec un simple bouchon de liège. Il est en relation avec le tube à dégagement E par un petit tube dont la convexité est tournée vers le haut et dont la partie médiane est serrée au moyen d'une pince entre les deux moitiés d'un bouchon de liège ; c'est ainsi qu'est maintenu l'appareil. En prenant soin, avant de couper le bouchon, de le percer d'un trou un peu supérieur au diamètre de ce tube, l'appareil a une mobilité suffisante pour que tout danger de le briser soit écarté.

L'extrémité inférieure du tube E est libre ; au contraire la tubulure supérieure présente un ou deux étranglements obtenus en épaississant le verre à la flamme ; on y introduit avant usage une petite goutte d'eau et on ferme avec un bouchon de liège. Cette fermeture hydraulique très simple assure une étanchéité absolue, tant pour les vapeurs d'iodure de méthyle que pour celles des combinaisons analogues.

L'extrémité du tube à dégagement plonge dans une éprouvette B contenant une solution alcoolique de nitrate d'argent. L'expérience à montré, qu'en utilisant une éprouvette bombée dans sa partie médiane et dont la partie inférieure a une section de 7 à 8 millimètres et une longueur de 50 millimètres, l'absorption de l'iodure de méthyle est quantitative. Nous n'avons jamais observé le moindre trouble en plaçant à la suite une autre éprouvette contenant une solution fraîche de nitrate d'argent.

Avant chaque analyse, l'appareil est complètement vidé, les 2 bouchons sont enlevés et l'appareil est lavé sous un courant d'eau, puis à l'eau distillée. Il est nécessaire de sécher le ballon ; on relie donc la tubulure à une trompe et on fait passer un courant d'air rapide en chauffant légèrement.

Pour éviter dans la suite toute perte de précipité d'iodure d'argent, il y a intérêt à ce que toutes les surfaces en contact avec le

(1) Lavé à l'eau auparavant.

précipité soient parfaitement propres ; c'est pourquoi l'éprouvette, déjà lavée, est remplie d'acide sulfo-chromique ; on y enfonce l'extrémité du tube à dégagement, que l'on retire après quelques minutes, et on rince le tube extérieurement et intérieurement à l'eau distillée, puis à l'alcool.

On introduit la suspension de phosphore dans le barbotteur au moyen d'un petit tube effilé et en tenant l'appareil presque horizontalement : quelques petits grains de phosphore suffisent, un excès serait nuisible. On fait tomber une goutte d'eau dans la tubulure du tube à dégagement que l'on ferme aussitôt, puis on fixe l'appareil à la pince d'un support universel, comme nous l'avons vu.

On verse ensuite dans l'éprouvette convenablement lavée, d'abord à l'eau, puis à l'alcool pour chasser celle-ci, une solution alcoolique de nitrate d'argent jusqu'à ce que son niveau dépasse très légèrement la partie étroite de l'éprouvette ; on place celle-ci de préférence dans un petit becher et on y introduit le tube à dégagement en abaissant la pince du support jusqu'à ce qu'il plonge au fond de l'éprouvette. Les bulles qui se dégageront seront aplaties, laminées en quelque sorte, par suite de l'étroit passage qui leur est livré ; la surface de contact est donc très grande et c'est ce qui explique pourquoi l'absorption est totale.

On introduit dans le ballon par la tubulure latérale 1 cm^3,5 d'acide iodhydrique pur de densité 1,7 et l'on ajoute soit 2 gouttes d'anhydride acétique, soit quelques cristaux de phénol (1) — parfois même les deux — et finalement la substance déjà pesée. On met en place dans la tubulure latérale A le petit tube fermé et on relie cette tubulure à un appareil de Kipp par un caoutchouc qui coiffe tout à la fois l'extrémité du petit tube de verre et la tubulure. Pour régler la vitesse du courant de gaz carbonique, on introduit à l'autre extrémité du caoutchouc un petit flocon d'ouate ou quelques brins de ficelle et on place une pince à cet endroit ; cette façon de procéder assure un réglage extraordinairement précis qui permet de veiller à ce qu'il ne s'élève jamais plus de 2 bulles à la fois dans la solution de nitrate d'argent.

On allume à présent le microbrûleur, dont la flamme, très

(1) Afin d'éviter que le produit de la réaction, insoluble dans l'acide iodhydrique, ne vienne englober la substance encore inattaquée. F. WEISHUT, *Monatshefte f. Chemie*, t. XXXIII (1912), p. 1165 ; t. XXXIV (1913), p. 1549.

petite, doit arriver à 15 millimètres environ du fond du ballon. Il se produit aussitôt une accélération de la vitesse du dégagement gazeux, mais on ne doit pas toucher à la pince à ce moment, car, dès que le liquide entre en ébullition, la vitesse de dégagement des bulles reprend sa valeur primitive.

Au bout de 3 minutes au plus, on voit se former le précipité à l'extrémité du tube à dégagement (1) ; au bout de 8 à 10 minutes, il est devenu floconneux, cristallin, mais il n'augmente plus ; néanmoins on laissera le liquide bouillir pendant 20 minutes pour être certain de faire passer les dernières traces d'iodure de méthyle dans l'éprouvette.

Pour terminer, on enlève le microbrûleur et on relève l'appareil en agissant sur la pince du support de façon que l'extrémité du tube à dégagement vienne dans la partie bombée de l'éprouvette, on enlève le bouchon qui ferme la tubulure supérieure et on rince le tube au moyen d'un jet de pissette, extérieurement puis intérieurement ; si un seul jet rapide ne suffit pas et que des parcelles d'iodure adhèrent encore, on répète le lavage avec quelques gouttes d'alcool et aussitôt après avec de l'eau. L'emploi d'alcool et d'eau alternativement permet, grâce aux phénomènes de tension superficielle, de détacher les particules obstinément fixées à la surface du verre, si celle-ci était primitivement parfaitement propre et dégraissée. Si cependant cela ne suffisait pas, on pourrait recourir à l'emploi de la petite plume que représente la figure 29.

Le volume du liquide dans l'éprouvette a considérablement augmenté et son niveau dépasse maintenant le milieu de la partie bombée.

On ajoute 5 gouttes d'acide nitrique concentré — exempt d'halogène — et on chauffe l'éprouvette dans un bain-marie, à peine bouillant, jusqu'à commencement d'ébullition ; la combinaison double d'halogénure d'argent est totalement décomposée en 1 à 2 minutes (2).

L'iodure d'argent séparé est refroidi sous une couche d'eau ou dans un vase rempli d'eau froide, puis entraîné automatiquement sur un tube filtrant et pesé dans les conditions déjà indiquées pour le dosage des halogènes.

(1) Combinaison double AgI, $2NO^3Ag$.

(2) En macrochimie (méthode de Zeisel) l'évaporation de l'alcool est nécessaire.

PRÉPARATION DE LA SUBSTANCE POUR LE DOSAGE

La pesée de la substance se faisait primitivement dans un petit tube capillaire autour duquel on enroulait ensuite une petite feuille de papier d'étain. On sait en effet que l'ébullition de l'acide iodhydrique est souvent accompagnée de soubresauts et qu'elle devient régulière en présence d'étain, par suite de la formation d'iodure stanneux. Nous avons continué à employer l'étain, moyen le plus simple pour éviter tout retard à l'ébullition, mais nous opérons maintenant de la façon suivante :

On découpe dans du papier d'étain un carré de 16 millimètres de côté environ, dont on abat les coins de façon à obtenir un octogone régulier, que l'on applique sur l'extrémité d'un agitateur, de 5 millimètres de diamètre, dont les arêtes ont été bordées ; on enroule le papier d'étain autour de l'agitateur et on l'applique dessus jusqu'à ce qu'il ait pris la forme d'une petite cartouche que l'on dégage par une rotation inverse. On peut alors la peser.

Les dosages fournissent des chiffres trop faibles si ces cartouches sont trop grandes et trop lourdes, car la concentration de l'acide iodhydrique diminue très sensiblement lorsque la quantité d'étain augmente. On doit donc veiller à employer des cartouches dont le poids ne dépasse jamais 20 milligrammes et à sécher parfaitement le ballon avant chaque dosage.

La cartouche une fois pesée est placée sur le cahier d'analyses ; on y fait tomber de 3 à 5 milligrammes de substance prise sur la pointe d'un canif et on la roule entre les doigts (1). On la pèse après quelques instants d'attente, puis on la place sur un bloc de cuivre dans un dessiccateur.

PHOSPHORE ROUGE

Le phosphore rouge ordinaire ne peut être employé directement ; pour le purifier, on le fait digérer avec de l'eau fortement ammoniacale pendant une demi-heure au bain-marie ; on décante, on l'épuise à l'eau et on le lave à l'alcool.

(1) Elle prend la forme d'une quenouille.

Le produit ainsi préparé est conservé sous l'eau dans un flacon à large goulot, bouché à l'émeri.

Avant chaque dosage, on décante l'eau, on la remplace par de la nouvelle et on agite pour remettre le phosphore en suspension (1).

ACIDE IODHYDRIQUE

Comme on peut se procurer de l'acide iodhydrique de densité 1,7 préparé spécialement pour ce dosage, on n'a pas à se préoccuper de sa purification. Mais on doit veiller à éviter toutes les circonstances — comme le séjour à la lumière — qui provoquent sa décomposition et la mise en liberté d'iode. L'expérience a montré qu'un tel acide, qui était devenu au bout de deux années brun foncé et opaque, donnait lieu à des résultats trop faibles, évidemment parce que la concentration de l'acide non décomposé ne correspondait plus à la densité 1,7. Ce n'est que dans des cas extrêmement rares qu'on sera obligé d'employer de l'acide de densité 1,9.

SOLUTION ALCOOLIQUE DE NITRATE D'ARGENT

On dissout 20 grammes de nitrate d'argent dans 500 cm^3 d'alcool à 95° et on chauffe au bain-marie pendant 3 à 4 heures au réfrigérant à reflux. Il se précipite par réduction de l'argent finement divisé qu'on laisse déposer un ou deux jours, puis on décante et conserve la solution dans un flacon de couleur foncée.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

Une méthode volumétrique a été également mise au point par le Dr Lieb en appliquant à la microchimie la modification apportée récemment (2) au dosage de ces groupes.

(1) Lorsqu'on s'est servi presque journellement de ce produit pendant des mois, on observe après avoir changé l'eau une odeur de phosphure d'hydrogène qui subsiste plusieurs heures.

(2) Par KIRPAL et BUHN, de Prague. *Monatshefte f. Chemie*, 1915, t. XXVI p. 853.

Mais il s'est trouvé que la pyridine employée dans la même proportion que la solution alcoolique de nitrate d'argent ne suffisait pas pour absorber complètement l'iodure de méthyle. L'éprouvette a donc été munie d'une tubulure latérale constituée par un tube coudé plongeant dans une seconde éprouvette identique à la première, mais ne portant pas de tubulure latérale (fig. 35). La première éprouvette est fermée par un bon bouchon de liège dans lequel passe le tube à dégagement de l'appareil. Cette disposition permet d'obtenir une absorption complète de l'iodure de méthyle formé. L'absorption terminée, on vide les éprouvettes dans une capsule de verre à fond plat et on les lave à l'alcool. On évapore à sec au bain-marie, on reprend le résidu par l'eau et on ajoute à la solution obtenue une très petite quantité de chromate de potassium au moyen d'un tube capillaire très fin. Puis on titre avec une solution centième normale de nitrate d'argent, jusqu'à apparition d'un ton brun faible. Ce virage est facile à observer au jour, plus difficilement à la lumière artificielle.

Fig. 35. — Absorption par la pyridine. Forme des éprouvettes. (1/2 Grandeur naturelle).

Bien que les résultats soient très satisfaisants et que la méthode à la pyridine soit également utilisable dans le cas des corps contenant du soufre, la méthode gravimétrique est à recommander, car

on peut l'employer à la lumière artificielle et elle est aussi rapide que la méthode volumétrique.

La méthode gravimétrique peut servir aussi dans le cas des corps renfermant du soufre en remplaçant dans le barbotteur la suspension de phosphore dans l'eau par une suspension de phosphore rouge dans une solution de sulfate de cadmium à 5 % (1).

Exemples de dosages du groupe méthoxyle

a) *Méthode gravimétrique.*

1° En l'absence de soufre.

Vanilline :
employé 3 mg, 750 — AgI : 5 mg, 78 — OCH^3 : 20,37 %
Théorie : 20,40 %

Acide vératrique $C^9H^{10}O^4$:
employé 3 mg, 210 — AgI : 8 mg, 24 — OCH^3 : 33,92 %
Théorie : 34,07 %

2° En présence de soufre.

Avec emploi d'une solution à 5 % de sulfate de cadmium pour absorber l'hydrogène sulfuré.

Vanilline (avec addition de sulfate de potassium) :
employé 4 mg, 030 (avec 3 mg, 71 SO^4K^2) ;
AgI : 6 mg, 23 — OCH^3 : 20,43 %
Théorie : 20,40 %

b) *Méthode volumétrique.*

Avec emploi de la pyridine comme absorbant de l'iodure de méthyle (d'après Kirpal).

Vanilline :
employé 5 mg, 750
Solution $n/100$ NO^3Ag : 3 cm^3, 73 — OCH^3 : 20,13 %
Théorie : 20,40 %

Vanilline (avec addition de sulfate de potassium) :
employé 6 mg, 084 (avec 2 mg, 167 SO^4K^2)
Solution $n/100$ NO^3Ag : 3 cm^3, 94 — OCH^3 : 20,10 %
Théorie : 20,40 %

(1) Une étude très documentée de cette méthode a été faite par J. Herzig ; elle est intitulée : *Uber Methoxyl-und Methylimidbestimmung* (*Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, 1921, p. 509-534 et 917-919). Enfin Ripper et Wohack ont mis au point des microdosages de glycérine

XII

MICRODOSAGE DU GROUPE MÉTHYLE FIXÉ A L'AZOTE

Des recherches avaient déjà été faites par nous en 1913 en vue de ce dosage mais avaient été suspendues parce que dans le procédé employé à cette époque, le ballon cassait dès le premier ou au plus le second dosage et l'aspiration de l'acide iodhydrique ne se faisait pas avec le maximum de sécurité et de commodité.

Nous avons repris ces recherches (1) en 1915 et parmi tous les appareils essayés nous avons adopté celui représenté par la figure 36 : le ballon a 20 millimètres de diamètre et le tube ascendant SR est légèrement incliné ; son diamètre extérieur est de 6 à 7 millimètres, sa longueur de 150 à 160 millimètres. L'emploi d'un tube plus large et moins long rendrait nécessaires des distillations répétées, alors qu'un tube de cette dimension permet d'obtenir dès la première distillation la presque totalité des groupes méthylimidés. Le tube latéral A, qui sert à l'introduction de la substance et par lequel arrive le courant de gaz carbonique, est considérablement plus long que dans l'appareil servant au dosage du groupe méthoxyle ; il doit avoir au moins 100 à 140 millimètres et il est soudé de préférence au ballon luimême, plutôt qu'au col ; de cette façon la durée du ballon est considérablement augmentée.

Le tube ascendant s'incurve ensuite pour courir presque horizontalement — avec une très légère inclinaison vers le bas — pendant 60 millimètres environ, puis il s'incline verticalement pour aboutir au fond d'une des 2 boules V ; la partie horizontale de ce tube est entourée par un bouchon de liège,

et d'alcool qu'ils ramènent à un dosage volumétrique du groupe méthoxyle, lequel est une adaptation du procédé de A. Klemenc. Voir à ce sujet : *Zeitschrift f. d. landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich*, 19, 372 et 20, 102 ; *Monatshefte f. Chemie* 34, 6 ; *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, 1921, I, 3/3, p. 547-552.

(1) En collaboration avec le Docteur Lieb.

percé d'un trou et fendu en deux, que l'on serre dans une pince pour maintenir l'appareil.

Le réservoir V destiné à recevoir l'acide iodhydrique distillé

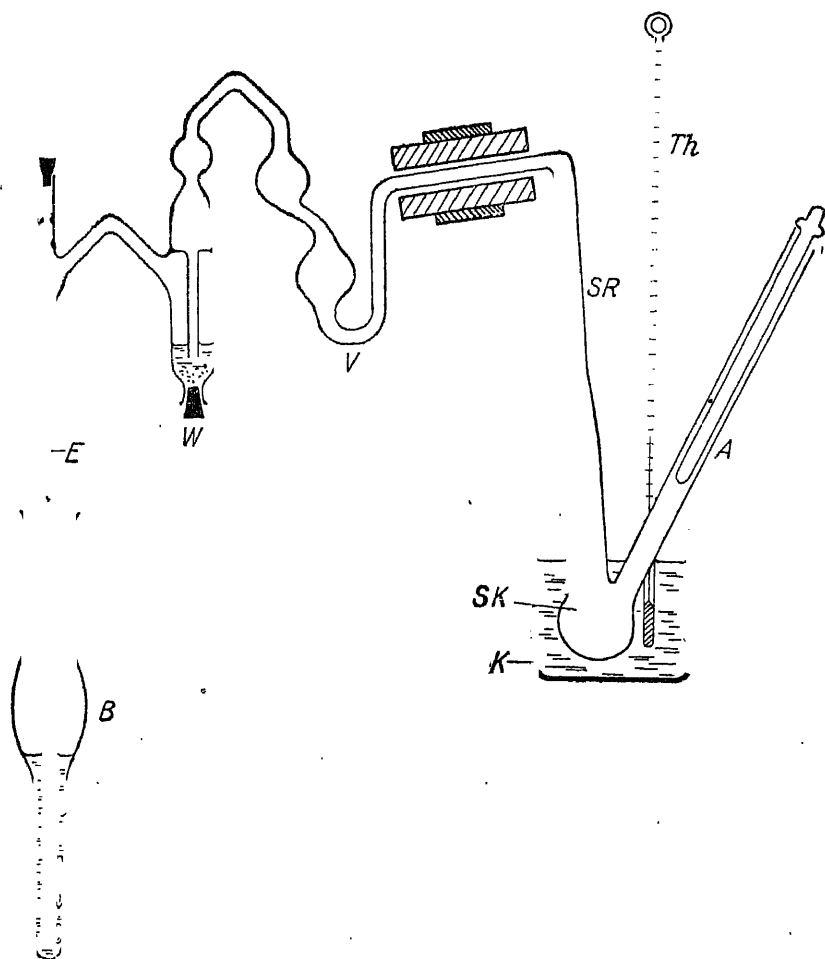



Fig. 36. — Appareil pour le microdosage du groupe méthylimide.
K, petit récipient de cuivre contenant le bain de vaseline; W, barboteur; E, tube à dégagement; B, éprouvette.

était primitivement cylindrique, mais la pratique a montré qu'il est préférable de le diviser en 2 parties réunies entre elles par un tube incliné pour empêcher toute projection de l'acide.

e

é

Le barbotteur qui lui fait suite diffère légèrement de l'appareil utilisé pour le dosage du méthoxyle, car il p la partie supérieure deux évasements qui doivent être ment volumineux pour pouvoir contenir la totalité d du barbotteur au moment de l'aspiration de l'acide iod en vue d'une nouvelle distillation.

A la suite du barbotteur se trouve le tube à dégag identique à celui utilisé dans le dosage précédent ; il même pour l'éprouvette B destinée à recevoir la soluti lique de nitrate d'argent.

Dans nos premières expériences, le ballon était ch moyen d'un bain de limaille de fer, ce qui explique po ballon ne pouvait résister à plus de 2 opérations. N ployons maintenant un bain de vaseline qui est chauffé petit récipient en cuivre de 50 millimètres de dia 50 millimètres de haut ; un thermomètre immergé dans permet de suivre la température.

Marche de l'analyse. — On introduit dans le barbo phosphore en suspension dans l'eau comme dans le d méthoxyle, et on ferme avec un bouchon de liège. Puis duit dans le ballon de l'iodure d'ammonium : de 10 à poids de la substance à analyser (on en prend à deux rep la pointe d'un canif) ; on ajoute 1 cm³, 5 environ d'acide drique de densité 1,7 et enfin la petite cartouche d'étain nant la substance, préalablement pesée. On met en place fermé qui coulisse dans la tubulure latérale, à laquelle o ensuite le caoutchouc amenant l'acide carbonique prod un appareil de Kipp.

Auparavant on a eu soin, comme nous l'avons déjà vu, le tube à dégagement à l'acide sulfochromique, à l'eau e cool, puis d'obturer la tubulure supérieure par le moyen d meture hydraulique et de plonger enfin son extrémité au l'éprouvette contenant la solution alcoolique de nitrate d

Dans le cas des substances qui possèdent également le méthoxyle, on règle le chauffage de manière que l'acide drique soit tout juste maintenu en ébullition : on se trou dans les conditions même du dosage de ce groupe *qui mis en liberté.* Après 20 minutes d'une telle ébullition, on l'éprouvette, on lave le tube à dégagement et on traite le pité obtenu comme nous l'avons vu dans la méthode dente : on dose ainsi le groupe méthoxyle.

é
e
e

On poursuit alors l'analyse en mettant en place une nouve éprouvette remplie de solution alcoolique de nitrate d'arge puis on élève progressivement la température.

La transformation du groupe méthylimide en iodure de m thyle se produit à une température qui dépend du corps auqu on a affaire, mais qui est toujours supérieure à 220° et la pl part du temps inférieure à 300°.

Si la transformation du groupe méthoxyle en iodure de m thyle est complète en 20 minutes, celle du groupe méthyle l'azote demande au moins une heure, et quelquefois plus.

Pour interrompre l'analyse on abaisse l'éprouvette, on lave tube à dégagement, puis on éteint la flamme et on laisse refr dir le bain de vaseline à 150°, tout en continuant à faire pass le courant de gaz carbonique. Le contenu de l'éprouvette e traité comme dans le cas du dosage du groupe méthoxyle, c'es à-dire transformé en iodure d'argent qu'on pèse ensuite.

Dans ce microdosage, il est nécessaire comme en macroan lyse de recommencer la décomposition et la distillation. Po cela, on adapte à la tubulure latérale du ballon un caoutcho par lequel on aspire avec précaution pour ramener dans ballon l'acide iodhydrique qui s'est rassemblé dans la boule i férieure V. La suspension de phosphore monte dans la part supérieure du barbotteur mais ne peut pénétrer dans l 2 boules V.

On recommence la distillation, et lorsque la température d décomposition est atteinte de nouveau, on voit apparaître da l'éprouvette remplie de solution fraiche une nouvelle séparati de combinaison double d'iodure d'argent. Pour certains cor même, une troisième distillation est nécessaire pour arriver à fin de la réaction ; celle-ci est atteinte lorsque la quantité d'i dure d'argent tombe au-dessous de 0,5 %.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE (1)

On opère exactement de la même façon que dans le dosa volumétrique du groupe méthoxyle. Mais ici l'importance d dosage volumétrique est plus grande, car l'expérience a mont

(1) Par le Docteur LIEB.

que seul des iodures d'alcoyles l'iodure de méthyle est totalement absorbé par la solution de pyridine ; les autres ne le sont pas ou ne le sont qu'incomplètement.

On est donc en mesure de vérifier, dans le cas où les chiffres obtenus par le dosage gravimétrique et le dosage volumétrique ne concordent pas, si les groupes méthyle dosés par la méthode gravimétrique sont bien tous effectivement des groupes *méthyle* ou non.

Exemples de dosages du groupe méthylimide

a) Méthode gravimétrique :

Théobromine $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$.

1° employé 3 mg, 780 :	1. distillation	AgI : 8,45 =	14,30 % CH^3
	2. »	AgI : 0,74 =	1,25 % CH^3
	Total :	AgI : 9,19 =	15,55 % CH^3
	Théorie :	$2CH^3$ =	16,68 % CH^3
2° employé 4 mg, 005 :	1. distillation	AgI : 4,22 =	6,74 % CH^3
	2. »	AgI : 3,64 =	5,82 % CH^3
	3. »	AgI : 1,66 =	2,62 % CH^3
	4. »	AgI : 0,73 =	1,19 % CH^3
	Total :	AgI : 10,25 =	16,37 % CH^3
	Théorie :	$2\ CH^3$ =	16,68 % CH^3

Atropine $C^{17}H^{23}NO^3$:

employé 5 mg, 740 :	1. distillation	AgI : 4,16 =	4,64 % CH^3
	2. »	AgI : 0,54 =	0,60 % CH^3
	Total :	AgI : 4,70 =	5,24 % CH^3
	Théorie :	$1\ CH^3$ =	5,20 % CH^3

Chlorhydrate de cocaïne $HCl,\ N(CH^3)C^7H^{10}<\begin{matrix}OCOC^6H^5\\ COOCH^3\end{matrix}$:

employé 4 mg, 633 : AgI : 3,20 = 4,42 % CH^3 à l'oxygène.
AgI : 3,13 = 4,34 % CH^3 à l'azote.
Théorie : 4,42 % CH^3

b) Méthode volumétrique :

Théobromine : $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$.

employé 5 mg, 628 :

1. distillation	5 cm^3, 76	solution $n/100$ NO^3Ag	= 15,37 % CH^3
2. »	0 cm^3, 64	»	= 1,71 % CH^3
Total :	6 cm^3, 40	»	= 17,08 % CH^3
		Théorie : $2\ CH^3$	= 16,68 % CH^3

Des progrès très intéressants concernant cette méthode ont été

réalisés par S. Edlbacher (1) qui utilise un appareil presque identique à celui de la figure 36 ; toutefois le ballon est en quartz et porte un rodage dont les deux pièces sont maintenues au moyen de deux petits ressorts. Cette modification permet de remplacer pour le chauffage le bain de vaseline qui fume toujours fortement par un bain de sable et elle prolonge de beaucoup la durée de conservation du ballon. Mais la partie extérieure du rodage étant constituée par le col du ballon et celui-ci étant fort peu dilatable puisqu'il est en quartz, sous l'effet d'une température élevée l'extrémité conique du tube ascendant, qui lui est en verre, se dilate fortement et l'appareil peut se briser, comme cela nous est arrivé. Aussi serait-il plus avantageux, à notre avis, d'adopter la disposition inverse qui évite cet inconvénient, sans que l'on ait à craindre un défaut d'étanchéité du rodage, grâce aux ressorts fixés aux oreilles de celui-ci.

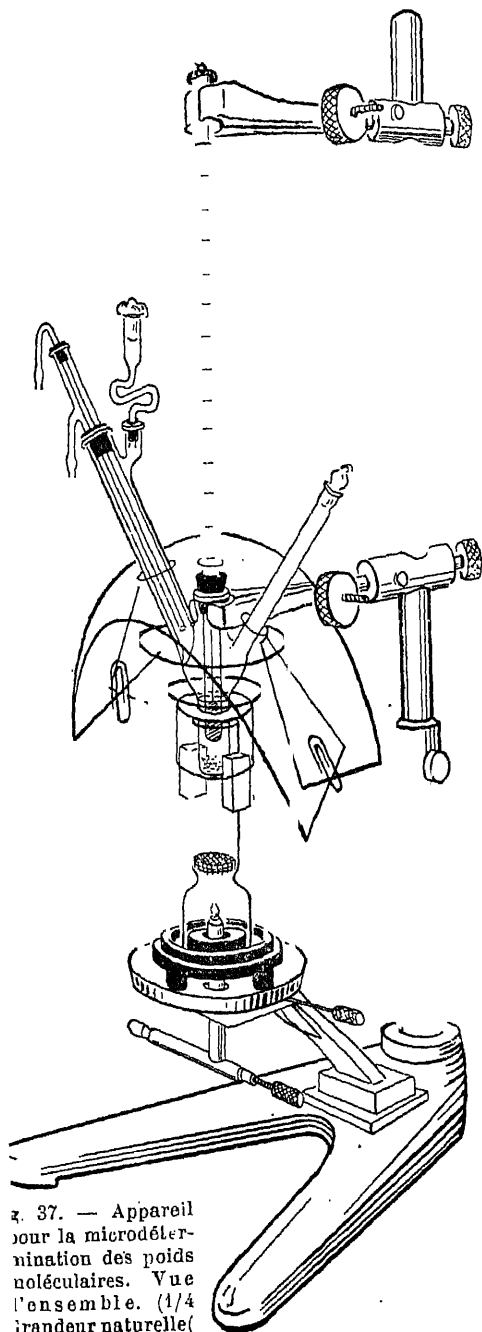
De plus, l'appareil comporte deux barbotteurs au lieu d'un, remplis tous deux de solution de sulfate de cadmium à 5 %; cette disposition permet de retenir parfaitement l'acide iodhydrique et l'hydrogène sulfuré toujours plus ou moins présent, d'après l'auteur, dans l'acide iodhydrique commercial ; enfin le passage de l'iode est totalement empêché par l'acide iodhydrique déjà distillé qui est employé en plus grande quantité.

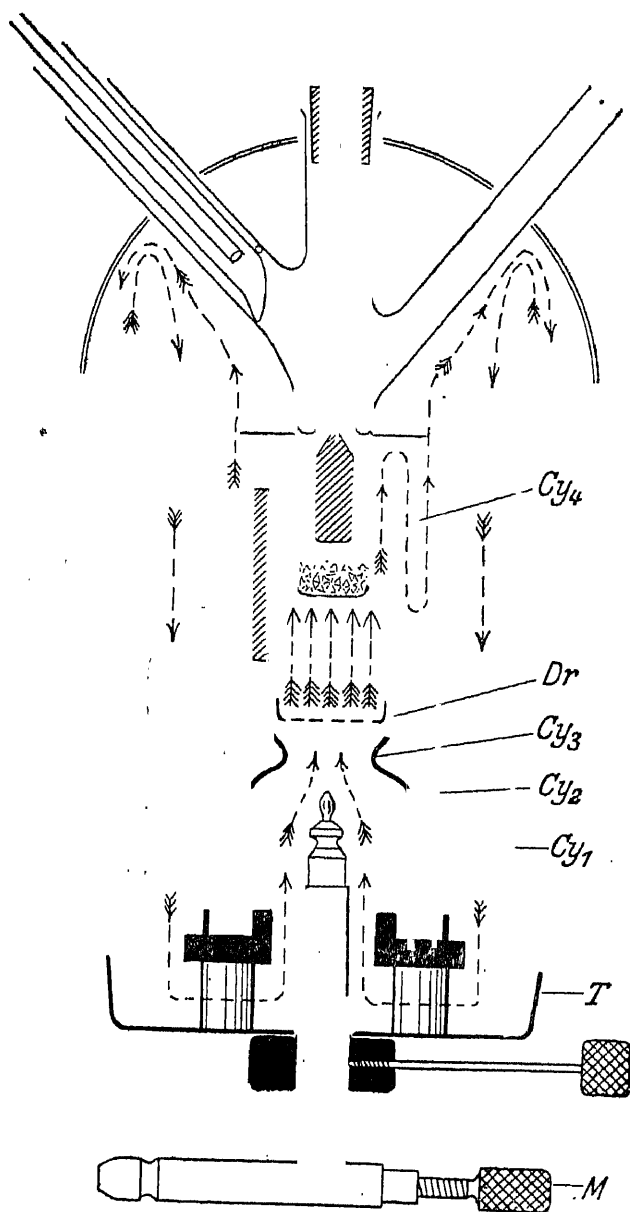
Mais le point capital dans le travail de cet auteur est l'addition de 1 à 2 gouttes d'une solution de chlorure d'or acidifiée par l'acide chlorhydrique ; la présence de ce catalyseur accélère considérablement le départ des groupes alcoyles et permet de ne faire qu'une seule distillation, en employant toujours de l'acide iodhydrique de densité 1,7 et en opérant à 300 — 360° ; 30 minutes suffisent pour avoir la certitude d'un dégagement total des groupes alcoyles. A part ces modifications, la technique adoptée par Edlbacher est exactement celle qui a été décrite plus haut. L'avenir nous apprendra si cette accélération catalytique produite par le chlorure d'or est absolument générale et peut s'appliquer aux corps les plus divers.

(1) *Zeitschrift f. physiolog. Chemie*, 1918, t. CI, p. 278-287.

XIII

LA DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES
; DE PETITES QUANTITÉS DE SUBSTANCES ORGANIQUES
LA MESURE DE L'ÉLÉVATION DU POINT D'ÉBULLITION

calcul du poids moléculaire d'un corps par élévation du
d'ébullition d'un de ses solvants montre qu'en réduisant
antité du solvant, on peut diminuer dans la même propor-
la quantité de matière employée. D'autre part, l'emploi de
iomètres de Beckmann de petit modèle rendant très facile
:sure de la température de petits volumes de liquide, nous
s cherché dès 1912 à déterminer le poids moléculaire d'une
.ance organique en partant d'une petite quantité seulement.
avons employé pour cela un appareil rappelant celui de
mann, mais de dimensions réduites, dans lequel sont in-
iits de petits tétraédres de platine (3 grammes environ);
³, 5 de liquide suffit pour baigner complètement l'ampoule
iométrique. Mais l'expérience a montré l'impossibilité
enir un point d'ébullition constant, lorsque la protection
ıppareil contre le refroidissement par rayonnement est réa-
, comme cela avait lieu jusqu'alors, par échauffement d'une
e d'air *au repos* enveloppant le récipient. En adoptant au
·aire une disposition qui assure un mouvement uniforme
ıir chaud autour du récipient, on obtient une température
tante pendant plusieurs minutes et la lecture devient pos-
. Cette disposition consiste dans l'emploi de tubes de verre
driques placés les uns dans les autres, dans le double but
ter les phénomènes de convexion et d'imposer à l'air en
vement un chemin déterminé. Pour 1 cm³, 5 de solvant, une
: addition de 7 à 10 milligrammes de substance suffit pour
:miner son poids moléculaire.
ıppareil employé actuellement, dont les figures 37 et 38
ıe d'ensemble et coupe — montrent la disposition, comprend

...g. 37. — Appareil ...our la microdétermination des poids ...oléculaires. Vue ...l'ensemble. (1/4 ...randeur naturelle(

tout d'abord un support dans lequel peut coulisser de haut en bas une tige métallique verticale sur laquelle sont fixées 2 pinces : celle du bas maintient l'ébullioscope, celle du haut le thermomètre de Beckmann qui y est engagé. Cette disposition permet d'introduire dans le foyer de l'appareil, ou de les en éloigner, les 2 parties essentielles, ébullioscope proprement dit et thermomètre, sans changer leur position relative. La protection de l'ébullioscope au point de vue calorifique est assurée de la façon suivante : sur un plateau de laiton T (fig. 38) de 90 millimètres de diamètre, percé suivant son axe et adapté au pied du support, est fixée une pièce d'ébonite circulaire perforée également, dont les pieds reposent sur le plateau ; cette pièce porte 3 rainures concentriques qui servent à la mise en place des 2 cylindres C_2 et C_3 ; le cylindre extérieur C_1

38. — Appareil pour la microdétermination des poids moléculaires. Coupe. (Grandeur naturelle). Cy_1 Cy_2 Cy_3 Cy_4, tubes de verre cylindriques; Dr, toile métallique; T, plateau de laiton; M, microbrûleur.

repose directement sur le plateau. La disposition de
se voit sur la figure 38 ; leurs dimensions sont les su

Cylindre extérieur C_1	hauteur 140 mm.,	diamètre	64 mm.
Cylindre C_2	» 120 mm.	»	48 mm.
Cylindre intérieur C_3	» 110 mm.	»	26 mm. (36

Ce dernier est un verre de lampe dans la partie
quel on place une toile métallique circulaire, en
laiton, destinée à échauffer le courant d'air ascen
mément dans toute sa section. Il est coiffé par un q
lindre C_4 plus court, de 26 millimètres de haut et 36
de diamètre, maintenu par 3 petites cales d'amiante
supérieure de ce cylindre C_4 a été collée (1) une pla
percée en son centre (2) d'un trou de 16 millimètres
dans lequel passe exactement l'ébullioscope.

Un microbrûleur, qui permet un très bon réglag
plateau de laiton et la pièce d'ébonite ; son bec (
15 millimètres au-dessous de la toile métallique.

Au moment du montage de l'appareil, on co
placer le petit cylindre C_4 au-dessus du verre d
moyen des 3 cales d'amiante, de façon que la lame
distante de 8 à 10 millimètres du bord supérieur
lampe. Puis, ayant mis successivement tous les
place, on allume le brûleur pour que les cylindres s
en temps voulu.

En attendant, on s'occupe de la préparation et de
pastilles.

Mode opératoire. — Avant toute détermination, l'
doit être lavé au mélange sulfochromique, puis
l'alcool et séché dans un courant d'air chaud. O
alors les tétraèdres de platine portés au rouge im
auparavant. On fixe le col de l'ébullioscope à la pin
et on met en place le thermomètre de Beckmann, l
un bon bouchon de liège et au support par la pince
s'assurer que l'ampoule arrive au niveau des tétr
sans les toucher. On éloigne alors le thermomètre,
dans l'ébullioscope 1 cm³, 5 de solvant mesuré au
bonne pipette, on referme aussitôt en replaçant le t
et on met le réfrigérant en activité.

(1) Avec une solution de silicate de soude.
(2) Au moyen d'un perce-bouchons.

En déplaçant la tige verticale qui porte les deux pinces on amène l'ébullioscope (1) au-dessus de l'orifice du disque de mica, puis on l'enfonce jusqu'à ce que le niveau du liquide soit exactement à la hauteur de ce disque.

Le chemin suivi par l'air dans l'appareil pendant le chauffage est indiqué sur la figure 38 ; on voit que l'ensemble de l'appareil est pleinement garanti des courants d'air, tant à la partie inférieure que latéralement ; mais pour protéger la partie supérieure, 'emploi d'une plaque transparente de celluloïd épousant la orme de l'appareil s'impose ; cette plaque, rectangulaire, a 00 millimètres de long sur 130 de large ; trois trous y sont praiqués dans le sens de la longueur : ils sont distants de 35 millinètres les uns des autres et permettent le passage des trois ıbulures de l'ébullioscope ; pour pouvoir adapter la plaque sur appareil, des entailles y sont faites depuis le milieu des petits ôtés jusqu'aux trous latéraux et une troisième entaille part u milieu de l'un des grands côtés pour aboutir au trou entral. Lorsqu'on la met en place, les bords des coupures ıtérales sont tirés l'un sur l'autre et fixés, avec une agrafe ig. 37).

Plusieurs conditions doivent être observées pour avoir une ɔullition uniforme : le réglage de la flamme doit se faire en ıvrant d'abord en grand le microbrûleur, puis on ferme proessivement le robinet d'arrivée du gaz d'éclairage jusqu'à ce ıe l'on constate une diminution sensible de la flamme ; on fait ı deuxième réglage au moyen d'une pince de Mohr placée sur tuyau à gaz (2) en la serrant jusqu'à ce qu'on obtienne un aissement à peine marqué de la flamme, et c'est seulement rès que l'on se sert pour le réglage de la vis du microbrûleur, e l'on serre également de façon à observer de nouveau une ;ère diminution de la flamme. Il est bon enfin d'intercaler sur parcours du gaz un petit régulateur de pression dans le genre celui utilisé dans le dosage du carbone et de l'hydrogène, ıis sans tube intérieur.

Le réfrigérant est d'une importance capitale pour l'obtention n point d'ébullition constant. S'il se produit notamment un lux goutte à goutte du liquide condensé, la température

1) Qui se trouv [illegible] au courant ascendant d'air chaud.
2) Il est bon d' [illegible] la hauteur de la pince de Mohr un d'ouate ou quelques brins de ficelle.

ɔaisse ; ce phénomène est évidemment plus marqué pour les vants à point d'ébullition élevé. Si d'autre part la pointe du rigérant a un trop grand jeu à l'intérieur de la tubulure, on ıt provoquer chaque fois que l'on touche à l'appareil une ıdification de sa position et, par suite, la rupture du filet uide qui doit refluer continuellement.

)n évitera toute interruption du filet liquide soit en soudant réfrigérant de petites gouttelettes de verre, soit ce qui est :ore plus sûr, en soudant un petit fil de platine à la pointe du rigérant.

.a protection de l'appareil contre les courants d'air est si .nde qu'on ne peut provoquer aucune variation dans la ɪteur de la colonne mercurielle en agitant violemment un ge dans son voisinage immédiat. Par contre, les rayons aires influencent les indications données par le thermo-

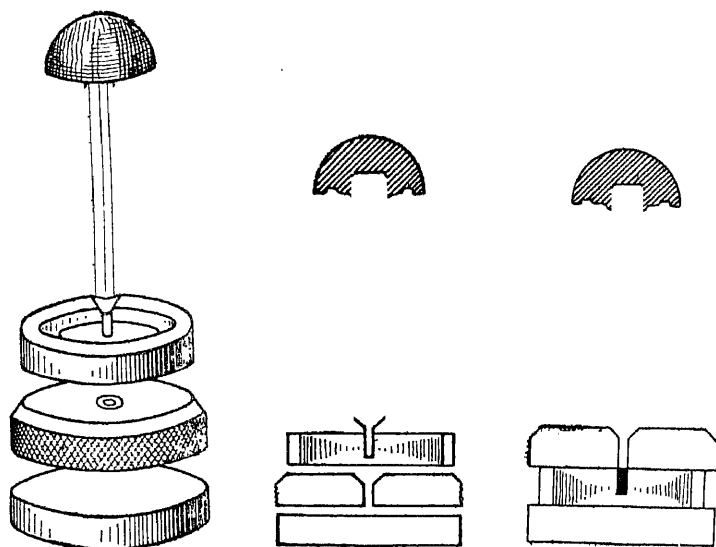



Fig 39. — Presse à pastilles. (1/2 Grandeur naturelle).
a) vue d'ensemble, *b*) coupe, *c*) extraction de la pastille terminée.

tre, surtout lorsqu'ils sont intermittents ; les détermi- .ions doivent donc être faites à l'abri de la lumière solaire ecte.

l s'écoule en général une quinzaine de minutes entre le mo- nt où l'ébullition commence et celui où la hauteur de la co-

e de mercure reste invariable : c'est le temps né-
ire pour que l'échauffement des différents cy-
es devienne uniforme. L'expérience a montré qu'en
ant l'ébullition, on obtient non seulement plus ra-
nent une température constante, mais aussi des
tats plus exacts.
nt chaque lecture, on frappe légèrement sur le
omètre pour vaincre l'inertie du mercure, soit
un agitateur recouvert de caoutchouc, soit avec
doigts alternativement. La lecture se fait à la
comme pour le microazotomètre. Lorsqu'après
urs minutes, on constate l'égalité de tempéra-
0°,002 près, on procède à l'introduction de la sub-
e, sous forme de pastille et préalablement pesée.
presse nécessaire pour la confection d'aussi pe-
astilles (fig. 39) comprend 4 pièces :
ne plaque circulaire de 45 millimètres de dia-
dont la face supérieure est polie ;
ne plaque d'acier posée sur celle-ci, de même
eur et de 9 millimètres d'épaisseur, qui est percée
milieu d'un trou à parois lisses de 2 millimètres
mètre, évasé vers le haut et dans lequel on in-
t la substance ;
n tampon d'acier terminé par un tenon coulis-
actement dans le trou de la plaque précédente ;
anneau de 8 millimètres de large.
ourre la substance au moyen du tampon en
ule fois ; une pression relativement légère de la
permet d'obtenir une pastille présentant une
on suffisante. Pour la dégager, on place l'anneau
es deux plaques (fig. 39 *c*) et un petit coup sec
ampon fait tomber la pastille sur la plaque infé-
1).
astilles obtenues doivent avoir de 7 à 10 mil-
nes au plus, pour se placer dans de bonnes
ons expérimentales. Elles sont pesées dans de

plaque inférieure et l'anneau peuvent être construits
ule pièce ; on utilise dans ce cas la face unie pour la con-
e la pastille et la face qui présente un rebord pour son
n.

Fig. 40. — Petit tube servant à introduire la substance. (Grandeur naturelle).

tubes comme dans le cas du dosage de l'azote, mais la
se fait seulement au centième de milligramme. Aussitôt
on introduit la première pastille dans l'appareil, dès que
int d'ébullition se maintient constant. Il peut arriver
cours de cette introduction la pastille reste dans la tubu-
térale; pour l'éviter, on se sert avec avantage d'un petit
le 3 à 4 millimètres de diamètre et 15 millimètres de long,
t vers la partie inférieure une petite boule latérale qui re-
a pastille pendant l'introduction; une baguette de verre
illimètre de diamètre et 150 millimètres de long, soudée
d du tube, sert de poignée (fig. 40). On fait tomber la
e sans difficulté par simple rotation de cette baguette,
ée le plus possible dans la tubulure latérale. La dissolu-
fectuée, on voit le point d'ébullition s'élever d'abord
llement, puis rapidement, pour se fixer ensuite dans
sition invariable au bout de 2 à 3 minutes au plus. On
it alors une seconde pastille et l'on fait une nouvelle
.

étermination proprement dite du poids moléculaire, faite
ble, exige donc au plus 5 à 6 minutes, si toutes les condi-
xpérimentales ont été observées.

écupération de la substance dissoute ne présente plus
ement la moindre difficulté, et dans la plupart des cas
posera encore, après cristallisation, de 12 à 15 milli-
es de substance, quantité suffisante pour en déterminer
s éléments.

omprend tout l'intérêt scientifique qui s'attache à la
lité de déterminer dans une très petite quantité d'une
ce extrêmement précieuse, non seulement sa composition
taire, mais aussi son poids moléculaire (1).

ux méthodes de détermination des poids moléculaires ont été pu-
ut récemment. La première est une modification de celle de Barger
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1921, t. LIV, p. 1979);
lu même auteur, nécessite l'emploi du camphre comme solvant et
l de mesure est un simple appareil pour détermination des points
(*Ber.* 1921, t. LV, p. 1051). Toutes deux sont remarquables par leur
, mais leur emploi est assez limité, par suite de la solubilité plus
s corps à analyser dans des solvants dont le choix est restreint. C'est
le procédé, beaucoup plus général, que j'ai décrit est certainement
e.

Calcul du poids moléculaire

D'après la loi de Raoult :

$$M = K \frac{100\,p}{P.\Delta_t} = 100 \frac{K}{P} \frac{p}{\Delta_t}$$

où

M est le poids moléculaire cherché,
p le poids de la substance,
P le poids du solvant,
K la constante du solvant,
Δ_t l'élévation du point d'ébullition.

Constante des solvants usuels

v volume de solvant employé

Ether : point d'ébullition 35° $d_{15^\circ} = 0,720$.

$v = 1$ cm³, 5 $\frac{K}{P} = 19,54$
P = 1 g, 080
K = 21,1 $\log \frac{K}{P} = 29086$

Acétone : point d'ébullition 56°,3 $d_{15^\circ} = 0,797$:

$v = 1$ cm³, 5 $\frac{K}{P} = 14,30$
P = 1 g, 20
K = 17,1 $\log \frac{K}{P} = 15527$

Chloroforme : point d'ébullition 61° $d_{15^\circ} = 1,50$

$v = 1$ cm³, 5 $\frac{K}{P} = 16,27$
P = 2 g, 25
K = 36,6 $\log \frac{K}{P} = 21130$

Alcool éthylique : point d'ébullition 78° $d_{15^\circ} = 0,793$:

$v = 1$ cm³, 5 $\frac{K}{P} = 9,664$
P = 1 g, 190
K = 11,5 $\log \frac{K}{P} = 98515$

Benzène : point d'ébullition 80° $d_{15^\circ} = 0,885$:

$v = 1$ cm³, 5 $\frac{K}{P} = 20,11$
P = 1 g, 328
K = 26,7 $\log \frac{K}{P} = 30331$

Eau : point d'ébullition 100° $d_{15°} = 0,99913$:

$v = 1$ cm^3, 5 $\frac{K}{P} = 3,469$

P = 1 g, 499

K = 5,2 $\log \frac{K}{P} = 54026$

Acide acétique : point d'ébullition 118° $d_{15°} = 1,063$:

$v = 1$ cm^3, 5 $\frac{K}{P} = 18,77$

P = 1 g, 598

K = 30,0 $\log \frac{K}{P} = 27354$

Exemples de déterminations des poids moléculaires

I. Solvant : alcool éthylique.

K = 11,5
P = 1 g, 175

Naphtaline : M = 128

1° p = 14 mg, 44	2° p = 28 mg, 42
Δ_t = 0°,112	Δ_t = 0°,211
M = 126	M = 132

Ether diéthylique de l'acide bilianique : M = 506

1° p = 14 mg, 00	2° p = 22 mg, 31
Δ_t = 0°,028	Δ_t = 0°,044
M = 489	M = 496

II. Solvant : benzène.

K = 26,7
P = 1 g, 34

Azobenzène : M = 182

1° p = 9 mg, 67	2° p = 22 mg, 57
Δ_t = 0°,102	Δ_t = 0°,245
M = 189	M = 184

Méthylbenzanthraquinone : M = 272

1° p = 10 mg, 28	2° p = 17 mg, 71
Δ_t = 0°,079	Δ_t = 0°,128
M = 259	M = 276

III. Solvant : acide acétique.

K = 30,0
P = 1 g, 598

Anthraquinone : M = 208

1° p = 11 mg, 68	3° p = 20 mg, 46
Δ_t = 0°,107	Δ_t = 0°,191
M = 205	M = 201

Diphtaloyle ortho-naphtylénediamine : M = 418

1° p = 12 mg, 43	2° p = 19 mg, 83
Δ_t = 0°,055	Δ_t = 0°,091
M = 424	M = 409

IV. Solvant : acétone.

K = 16,7
P = 1 g, 20

Azobenzène : M = 182

1° p = 8 mg, 30	2° p = 15 mg, 50
Δ_t = 0°,063	Δ_t = 0°,110
M = 183	M = 196

Composé $C^{18}H^{16}N^{2}O$: M = 276

1° p = 13 mg, 11	2° p = 23 mg, 94
Δ_t = 0°,066	Δ_t = 0°,113
M = 276	M = 295

XIV

PURIFICATION D'UNE SUBSTANCE DANS LE CAS OU ON NE DISPOSE QUE DE QUELQUES MILLIGRAMMES

Aucune difficulté ne se présente si l'on dispose de quelques centigrammes de substance ; mais lorsqu'il s'agit de quantités plus faibles encore, quelques milligrammes seulement, les plus grandes précautions s'imposent pour réduire dans la plus grande mesure possible les pertes inévitables.

Les procédés qui conviennent le mieux sont les suivants :

Filtration et Cristallisation. — Pour faire cristalliser d'aussi petites quantités, par exemple le résidu obtenu dans la microdétermination des poids moléculaires, il y a avantage à chauffer la solution dans un tube à essai ordinaire, de 14 millimètres de diamètre environ, que l'on a coupé à 40 ou 50 millimètres du fond et que l'on a muni d'un bec en ramollissant les bords à la flamme (fig. 41 : microbecher). On chauffe ce tube au moyen d'un microbrûleur et l'on n'a pas à craindre, comme avec les tubes étroits, que le liquide jaillisse brusquement au dehors par suite d'un retard à l'ébullition, si l'on prend soin toutefois de le maintenir incliné et de remuer constamment le liquide avec un petit agitateur formant moulinet. Pour faire cet agitateur, on se sert d'une petite baguette de verre que l'on étire à la flamme de façon à lui donner 1 millimètre d'épaisseur et 120 millimètres de long ; puis on épaissit une des extrémités jusqu'à obtenir une petite perle de verre de 2 à 3 millimètres de diamètre, inclinée par rapport à l'axe de la baguette. Pour s'en servir, il suffit de tourner le moulinet entre le pouce et l'index alternativement dans les deux sens.

Fig. 41. — Microentonnoir et microbecher. (Grandeur naturelle).

La filtration de la solution chaude, incomplètement saturée de préférence, se fait dans un microentonnoir à travers de l'ouate ou de l'amiante bien sèche, légèrement pressée. On confectionne cet entonnoir (fig. 41) en se servant de l'extrémité supérieure d'un tube à essai que l'on étire à 40 millimètres du bord de façon à obtenir une douille de 1 mm, 5 à 2 millimètres de diamètre intérieur et de 40 à 50 millimètres de long ; puis au point de raccordement, on souffle une petite boule de 5 millimètres de diamètre pour y loger la substance filtrante.

Le filtrat est recueilli dans un microbecher identique à celui déjà employé, puis évaporé au-dessus d'un microbrûleur tout en le remuant sans cesse avec le moulinet. On le laisse ensuite refroidir, en l'agitant toujours, et on réussit en quelques minutes à séparer de leur solution même des substances qui d'ordinaire cristallisent très lentement.

ssorer les cristaux obtenus on se sert d'un microfiltre
mplement constitué par deux tubes de même diamètre
: le tube inférieur, de 100 millimètres de long, est à
aisses ; son diamètre intérieur est de 2 millimètres à
et son diamètre extérieur de 10 millimètres ; l'une des
s est coupée en biseau pour faciliter l'écoulement du
autre est sectionnée bien perpendiculairement à son
polie. L'autre tube est à parois plus minces, mais son
intérieur ne doit pas dépasser de plus de
tre celui du tube inférieur ; sa longueur
millimètres et sa partie supérieure, for-
:onnoir, est élargie sur 35 millimètres
usqu'à lui donner 10 millimètres de dia-
érieur ; la partie inférieure, sectionnée
:ulairement à son axe, est ensuite polie
ju'elle s'ajuste exactement sur le premier
; deux tubes sont alors réunis par un
n caoutchouc et maintenus bout à bout
ir placé entre les deux surfaces polies un
: papier filtre épais, découpé au moyen
e-bouchon. Pour l'emploi, on monte ce
e sur une petite fiole conique à filtra-
le vide, ou encore, si l'on veut recueillir
ivement l'eau mère, sur la tubulure
che à vide dans laquelle on a placé une
cet effet. Ajoutons que l'on a intérêt à employer pour
des cristaux de petites pissettes à jet très fin faites
mples tubes d'essai.

Fig. 42. — Microfiltre. (1/2 Grandeur naturelle).

tout le liquide s'est écoulé, on déplace le raccord pour
mplètement le tube supérieur que l'on dépose avec le
papier filtre sur un verre de montre. Pour dégager et
les cristaux, il suffit d'introduire dans ce tube un petit
dont l'extrémité est à arêtes vives et qui coulisse à peu
tement dans la partie étroite du tube.

ATION. — Pour purifier par distillation dans le vide une
ntité de liquide, nous avons employé maintes fois un
que l'on peut faire soi-même au moyen d'un tube à
naire.

: but, on commence par étirer le fond d'un tube à essai
à obtenir un tube capillaire suffisamment fin de 20 à
ıètres de long. Puis on étire le tube en deux endroits

de telle manière que les parties amincies aient 2 millimètres de diamètre, 20 à 25 centimètres de long et qu'il y aît entre elles 35 millimètres environ. L'appareil obtenu est ensuite courbé à la flamme éclairante comme l'indique la figure 43. La jonction avec la trompe s'établit en adaptant à l'embouchure un bouchon de liège portant un robinet de verre et c'est ce robinet, qui, fixé par une pince à un support, maintient seul tout l'appareil. Contre toute attente, cet appareil est relativement peu fragile grâce à la grande élasticité du verre.

On aspire le liquide à distiller par l'extrémité du tube capillaire en mettant la trompe en action; le liquide une fois parvenu dans la chambre verticale, on étire à la flamme l'extrémité du tube capillaire de façon à la rendre extrêmement fine, ce qui permettra un balayage d'air, très faible mais régulier, pendant l'ébullition et tout retard de celle-ci sera évité. Notons que l'emploi de tubes capillaires insuffisamment étroits pourrait provoquer l'entraînement mécanique de particules de liquide non distillé. La chambre de condensation, horizontale, baigne dans de l'eau froide ou bien est entourée de glace si cela est nécessaire; la chambre verticale plonge dans un petit becher contenant un liquide chaud approprié. Un tel dispositif ne permet de

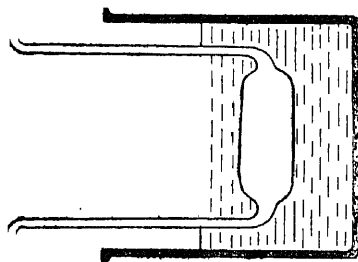
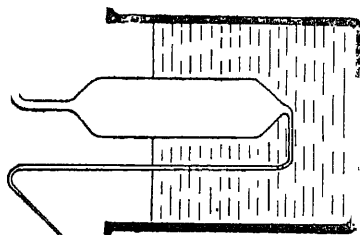



Fig. 43. — Microdistillation dans le vide. (Grandeur naturelle).

'er que la température du bain et non-celle du liquide stille. L'opération terminée, le liquide recueilli est protégé de altération en fermant à la flamme les deux tubulures ires situées de part et d'autre de l'ampoule. C'est ce pro- que nous recommandons toujours aux personnes s'exerçant mbustion des liquides pour purifier le nitrobenzène.

LIMATION. — On utilise, pour purifier quelques milli- nes d'une substance par sublimation, le bloc pour dessic- dans le vide déjà décrit dans un chapitre précédent 5).

sublimation peut être effectuée sous la pression ordi- il suffira généralement d'introduire la substance dans un le verre de 200 millimètres de long, de 7 millimètres de tre extérieur, fermé à une extrémité et engagé dans le On peut ainsi contrôler la température avec le plus grand t ne pas dépasser la température exactement nécessaire. le cas où le microbrûleur ne permettrait pas d'atteindre la rature exigée, il suffirait de chauffer le bloc au moyen ec Bunsen maintenu incliné.

sublimation doit se faire dans le vide, on relie simple- l'extrémité ouverte du tube à la trompe.

n lorsque la sublimation doit se faire dans un courant de rte, on se sert d'un tube légèrement plus long, présentant s de sa longueur un étranglement capillaire contre lequel ce un tampon d'amiante ; on introduit la substance et on côté le plus court du tube au tuyau d'arrivée du gaz.

s tous les cas, la sublimation terminée, on sectionne la du tube où le dépôt s'est formé ; on détache celui-ci avec it agitateur dont l'extrémité est à arêtes vives et on le re- sur un verre de montre.

XV

CALCUL DES MICROANALYSES

alcul doit se faire exclusivement par les logarithmes et en yant les poids atomiques exacts et non approchés.

Le tableau ci-dessous donne les coefficients nécessaires pour ces calculs ainsi que leurs logarithmes ; à la suite de ce tableau se trouvent les facteurs correspondants aux groupes méthoxyle, éthoxyle, méthyle et carboxyle.

Corps pesés	Corps cherchés	Coefficients	Logarithmes
CO^2	C	0,2727	43 575
H^2O	H	0,1119	04 884
AgCl	Cl	0,2474	39 337
AgBr	Br	0,4256	62 896
AgI	I	0,5405	73 283
$BaSO^4$	S	0,1374	13 792
K^2SO^4	K	0,4487	65 198
Na^2SO^4	Na	0,3238	51 026
MgO	Mg	0,6032	78 044
$CaSO^4$	Ca	0,2943	46 883
$BaSO^4$	Ba	0,5885	76 971
$CoSO^4$	Co	0,3804	58 019
Cr^2O^3	Cr	0,6842	83 519
Al^2O^3	Al	0,5303	72 455
Fe^2O^3	Fe	0,6994	84 473
$MnSO^4$	Mn	0,3638	56 083
CuO	Cu	0,7989	90 250
$PbSO^4$	Pb	0,6831	83 449
PbO	»	0,9283	96 768
PbO^2	»	0,8662	93 760
SnO^2	Sn	0,7881	89 657
$As^2O^7Mg^2$	As	0,48275	68 373
AgI	O-CH^3	0,13213	12 100
AgI	O C^2H^5	0,19182	28 290
AgI	CH^3	0,06399	80 609

Poids du cm³ d'azote à 0° et 760mm 1 mg, 2508 log. : 9 719

1 cm³ NaOH 1/70ᵉ normale correspond à 0 mg, 2291 S log. : 35 997

1 cm³ NaOH 1/100ᵉ normale correspond à 0 mg, 16035 S log. : 20 507

1 cm³ solution NO^3Ag 1/100ᵉ normale correspond à :

0 mg, 3102 O-CH^3 log. : 49 170

0 mg, 1502 CH^3 log. : 17 679

$O-CH^3$

	multiples	logarithmes
1.	31,024	49 170
2.	62,05	79 273
3.	93,07	96 881
4.	124,10	09 373
5.	155,12	19 167
6.	186,14	26 985

$O-C^2H^5$

	multiples	logarithmes
1.	45,04	65 360
2.	90,08	95 463
3.	135,12	13 072
4.	180,16	25 568
5.	225,20	35 257
6.	270,24	43 175

CH^3

	multiples	logarithmes
1.	15,024	17 679
2.	30,05	47 781
3.	45,07	65 391
4.	60,10	77 884
5.	75,12	87 576
6.	90,14	95 494

COOH

	multiples	logarithmes
1.	45,008	65 329
2.	90,016	95 431
3.	135,024	13 039
4.	180,032	25 534
5.	225,040	35 226
6.	270,048	45 144

XVI

CONCLUSION

Dans la rédaction de ce livre, je me suis efforcé d'exposer dans is leurs détails les conditions qui sont indispensables pour bonne exécution de ces microanalyses, insistant même fois sur des points qui ont pu paraître insignifiants tout au ins à des techniciens expérimentés. Je m'étais demandé si exposé serait suffisant pour permettre à ceux non encore iés à ces méthodes de travailler d'une manière féconde près ces données et j'ai pu depuis me rendre compte que cela it possible pour tout chimiste travaillant avec soin.

Cependant il me paraît préférable dans l'intérêt de la microlyse organique que cette instruction soit donnée directement nous sous forme d'un enseignement personnel dans des oratoires de chimie.

C'est dans cette idée que je faciliterai aussi volo
dans les années passées, dans la mesure du possible
place et le temps dont nous disposons, l'admission c
institut des personnes désireuses de suivre les s
travaux pratiques de microanalyse qui y sont organ
dant les vacances.

Le plan d'études a été établi en graduant les diffic
manière suivante : on se familiarise d'abord avec la b
quand on a acquis toute confiance dans les pesées, c
au dosage de l'azote par le micro-Dumas. Après avo
correctement ce dosage sur l'azobenzène, l'acétanilic
chlorodinitrobenzène, la nitrosodiméthylaniline et
benzène, ce qui demande quatre jours environ, on s
courant des détails de l'analyse du carbone et de l'h
On a généralement comme exercices à faire cette dou
mination sur : la quinizarine, la cholestérine, le péry
thraquinone, l'azobenzène, le pyramidon, la nitrosod
line, le méthylcarbazol, l'amide de l'acide o-iodocinna
p-chloronitrobenzène, le p-bromonitrobenzène, le tri
nitrobenzène, le sulfonal, le bromobenzène-sulfona
ryum, le m-benzènedisulfonate de potassium et comme
le nitrobenzène et l'alcool éthylique.

Huit jours d'un travail sérieux sont généralement n
pour obtenir de bons résultats. Les plus grosses diffic
alors surmontées et l'on passe comme exercice ré
quelque sorte au micro-Kjeldahl ou au dosage du gr
thoxyle. En dernier lieu, on s'initie à l'aspiration et à
des précipités d'halogénures d'argent et cette étude s
par des dosages d'halogènes et de soufre. Tout ceci
encore huit jours environ.

Enfin ceux qui le désirent peuvent faire des dosages c
métalliques, des déterminations de poids moléculaires
des dosages de cuivre par voie électrolytique, de phos
du groupe méthylimide.

Avant de clôturer cette période d'instruction, je recc
toujours de faire de nouveau un dosage d'azote et un c
carbone et d'hydrogène, de manière que tous les d
restent bien gravés dans la mémoire.

Comme on le voit, trois semaines au moins, quatre
rence, sont en général nécessaires pour suivre ce plan d'e

BIBLIOGRAPHIE

Dans la première édition du livre de Pregl, parue au début de 1917, un chapitre spécial avait été consacré à la bibliographie des travaux effectués à l'aide de la microanalyse et publiés de 1912 à 1916. En raison de l'énorme diffusion de ses méthodes de microanalyse, l'auteur n'a pu poursuivre cette bibliographie au delà de cette dernière date et l'a reproduite textuellement dans la deuxième édition. Dans ces conditions, ce chapitre n'a plus qu'un intérêt rétrospectif et c'est pourquoi il ne nous semble pas utile de le reproduire.

APPENDICE

Le lecteur a certainement trouvé dans l'ouvrage de Pregl tous s renseignements qui lui sont nécessaires pour se familiariser ;ec les procédés de la microanalyse élémentaire. Nous avons ensé cependant qu'il n'était pas inutile d'y apporter quelques mpléments. Tout d'abord, pour propager l'emploi de ces mé-odes, nous avons consacré dans cet appendice un premier iragraphe à la nouvelle microbalance apériodique de Longue, ii, par la rapidité des pesées, rend encore plus sensibles les 'antages de la microanalyse. Dans le deuxième paragraphe, ous donnons au sujet du dosage de l'azote par le micro-Dumas ielques indications concernant le réglage du débit gazeux, de le sorte que ce dosage ne présente plus aucune difficulté ; à la ite, un tableau de correction des volumes gazeux permet de mener immédiatement à 0° et 760 millimètres le volume de z dégagé. Le troisième paragraphe donne un exemple d'une aptation à la microanalyse, faite en s'appuyant sur les vaux du professeur Pregl, d'une méthode de dosage macro-alytique particulière, en l'espèce l'urée. Enfin le dernier ragraphe traite d'une branche encore plus récente de la mi-›analyse : la microanalyse des gaz.

I. — LA MICROBALANCE APÉRIODIQUE DE LONGUE

.a balance microchimique décrite au début de cet ouvrage résentait à son apparition un sérieux progrès. Depuis, l'in-strie française des instruments de précision s'est mise en me-e de construire une microbalance apériodique, sans cava-, avec amortisseurs et micromètre pour lecture immédiate

des 4 derniers chiffres du poids cherché, assurant une précision et une sécurité aussi grandes, mais permettant une rapidité extrême dans les opérations; ce qui constitue un nouveau pas en avant dans le domaine de la construction des balances de précision.

La microbalance apériodique a été étudiée à la demande des professeurs Bertrand et Nicloux, de MM. Mestrezat et Javillier, et sur les conseils de l'auteur de la présente traduction par C. Longue Ingénieur des Arts et Manufactures, associé puis successeur de A. Collot.

En s'appuyant sur les travaux de Curie et de Collot, C. Longue a pu réaliser une microbalance apériodique, sensible au millième de milligramme, avec amortisseurs à air et micromètre de grande amplitude permettant de lire d'un seul coup les quatre derniers chiffres du poids cherché.

Dans les balances apériodiques avec amortisseurs à air, l'amortissement des oscillations est obtenu par la compression de l'air entre 2 cylindres de cuivre au moyen d'une cloche en aluminium suspendue sous chaque plateau. Les amortisseurs stabilisent très rapidement le fléau dans sa position d'équilibre dont l'inclinaison varie avec la surcharge. L'amplification optique des oscillations est réalisée au moyen d'un microscope devant lequel se déplace un micromètre porté par l'aiguille et dont l'image se superpose à celle du fil vertical du réticule.

L'équilibre de la balance s'exprime par l'équation connue :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{pl}{\pi d}$$

où α est l'angle d'inclinaison du fléau ;
p la surcharge de l'un des plateaux ;
l la distance du couteau central à chacun des couteaux extrêmes ;
π le poids du fléau ;
d la distance entre l'arête du couteau central et le centre de gravité du fléau.

La surcharge p est donc proportionnelle à la tangente de la déviation. Par suite, la position de l'échelle micrométrique par rapport au fil du réticule donne par simple lecture la tangente de la déviation, c'est-à-dire la valeur de la surcharge.

Pour faire une pesée, on place le corps à peser sur le plateau de gauche et les poids, jusqu'au décigramme, sur celui de droite ; à ce moment on laisse la balance osciller, puis s'arrêter d'elle-même par l'effet des amortisseurs ; on lit alors la position du trait vertical de l'oculaire sur la division micrométrique. Pour avoir le poids exact du corps, il suffit d'ajouter aux poids placés sur le plateau, le nombre des centigrammes, milligrammes et dixièmes de milligramme lus sur le micromètre. C'est sur ces données que sont construits

nodèles, devenus classiques, de balances apériodiques avec amortisseurs ou à liquide pouvant peser jusqu'à 1.000 grammes et sensibles au dixième illigramme.

écemment, pour les travaux d'essayeurs, C. Longue établis- une balance d'essais apériodique de la portée de 20 grammes ensible à 1/100e de milligramme dont la mise au point prépara e de la microbalance apériodique sensible à 1/1000e de milli- nme décrite et illustrée ci-après (fig. 44.).

a microbalance apériodique comprend tous les organes fon- ientaux d'une ınce apério- ıe ordinaire, s aux dimen- ıs réduites ap- priées. Un dis- itif classique au repos le u, les étriers les plateaux qu'on n'utilise l'instrument. microscope in- endant et fixe, c réticule ré- ɔle, permet de la tangente de l'inclinaison sur le micromètre mobile porté l'aiguille. Un miroir orientable l'éclaire et des amortisseurs ir stabilisent très rapidement — après 2 ou 3 oscillations 'ensemble oscillant dans sa position d'équilibre. L'aiguille micromètre est *inclinée à droite lorsque la balance est au zéro*, t-à-dire en équilibre à vide.

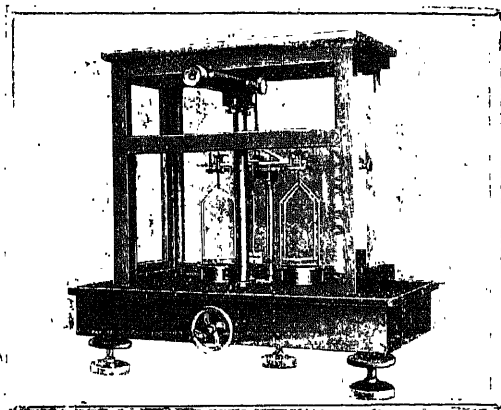



Fig. 44. — Microbalance apériodique.

e micromètre, divisé [de 0 à 1.000, est chiffré par dizaines et le droite à gauche. Mille divisions correspondent à un centi- mme, chaque division à 0 mg, 01 ; la lecture des traits donne ıc un nombre de 3 chiffres représentant des centièmes de ligramme. En outre, le grossissement du microscope est fisant pour permettre de lire par interpolation le dixième de tervalle entre 2 traits consécutifs, ce qui fournit le dernier ffre. La lecture se fait à l'intersection du fil du réticule avec ignement inférieur des traits du micromètre.

Une seule lecture donne d'un seul coup les milligrammes et leurs dixièmes, centièmes et millièmes. Par exemple 373,2 représentent 3 mg, 732.

L'instrument est prévu pour peser 20 grammes dans chaque plateau à un millième de milligramme près, c'est-à-dire à un vingt millionième près.

La précision est en rapport avec cette sensibilité, car la lecture au micromètre exclut l'emploi d'un cavalier, l'évaluation et le dénombrement des oscillations, par conséquent les causes d'erreurs mécaniques ou physiologiques inhérentes.

Pour assurer la fidélité, des perfectionnements ont été apportés dans le principe et l'exécution mécanique des détails.

De plus, chaque pot d'amortisseur est muni d'une fenêtre qui reste ouverte lorsqu'on n'utilise pas l'instrument, ce qui évite toute différence de température entre l'intérieur des pots et l'intérieur de la cage. Des obturateurs, commandés de l'extérieur au moyen d'une tige commune, permettent de fermer les pots d'amortisseurs au moment des pesées. L'expérience a montré que les indications fournies par la balance sont les mêmes que les obturateurs soient ouverts ou fermés.

MONTAGE ET DÉMONTAGE DE LA BALANCE

Montage. — On commence par placer la cage parfaitement d'aplomb en agissant sur les 3 vis calantes sur lesquelles elle repose et qui s'appuient chacune sur un disque de fonte.

Pour fixer le microscope, on retire d'abord l'oculaire composé en le tirant par son collier ; le couvercle de la cage enlevé, on entre le microscope par cette ouverture, on le met en place sur la colonne qui lui sert de support en ayant soin, pour éviter tout tâtonnement dans la mise au point ultérieure, de faire coïncider les traits de repère et on l'assujettit au moyen des 2 vis molletées ; puis on remet l'oculaire composé.

Après avoir abaissé le bras de support du fléau, on entre celui-ci par une porte latérale de la cage et on le met en place avec précaution (1), le couteau central reposant sur son plan.

(1) La marque poinçonnée en avant.

on élève le bras en s'assurant que les vis d'appui du fléau
:nt bien sur les rainures correspondantes.

miroir étant orienté sur la source de lumière et le micro-
e convenablement éclairé :

On met au point le fil du réticule en tirant d'une main le
: d'œil de l'oculaire pendant que l'autre maintient le col-

On place le fil du réticule parallèlement aux traits du mi-
.ètre en tournant l'oculaire composé par son collier ;

On met au point l'échelle micrométrique en agissant sur la
olletée qui commande l'objectif.

réglage effectué, on met en place à chaque extrémité du
, successivement les étriers de suspension et les crémail-
(1).

fin, on introduit les pinceaux (2) dans leurs douilles res-
ves et on accroche les amortisseurs et les plateaux. Deux
ıets fixés aux tiges des plateaux peuvent supporter les appa-
d'absorption pendant les pesées.

st nécessaire de procéder de temps à autre à un nettoyage
ılet de la balance, notamment lorsqu'on constate un fonc-
ement anormal, des poussières pouvant provoquer des frot-
ıts, un entraînement au départ etc... Le démontage et le
ntage de la balance ne présentent aucune difficulté, mais
ıivent être faits avec soin et très proprement.

MONTAGE. — Enlever successivement les plateaux, les amor-
ırs, les crémaillères, les étriers et les pinceaux ; puis
ser le bras de support du fléau avant d'enlever celui-ci ;
r ces objets dans leur ordre, de préférence sur une plaque
rre très propre et les nettoyer au moyen d'une peau de
.ois également très propre et d'un pinceau (voir page 13).
: doit jamais toucher au contre-poids porté par l'aiguille
eure, cette manipulation faussant les indications du
ɔmètre.

Chaque pièce porte une initiale, D ou G, qui indique le côté auquel elle
tient ; placer les lettres en avant et chaque crémaillère les dents en
.

Les régler au besoin en tournant leur vis d'extrémité.

PESÉE

Avant chaque *série* de pesées, ouvrir toutes les portes et le couvercle de la cage afin d'égaliser l'état « climatérique » de l'air à l'intérieur et à l'extérieur. Après plusieurs minutes d'attente, 'ermer avec précaution les portes de la cage et les volets des pots d'amortisseurs — toujours ouverts en période de non-utilisation — en tirant l'extrémité de leur tige commune.

Lors du montage de la balance, le réglage approximatif du zéro — à 10 divisions près — s'effectue en déplaçant la mo- ette d'extrémité du fléau. Puis on termine le réglage en tour- nant la vis du réticule pour faire coïncider le fil avec le zéro du micromètre.

Dans une balance apériodique ordinaire, au dixième de milli- gramme, on met en place le zéro avant chaque pesée ou série de pesées. Ici, au contraire, *on lit la position du zéro*, dite « équi- libre initial », c'est-à-dire la position du fil du réticule devant l'échelle micrométrique, sans toucher à la vis du réticule ; c'est pourquoi le micromètre porte à chaque extrémité 10 divisions supplémentaires.

Le déplacement du zéro est positif si l'équilibre initial a lieu entre 0 et 1000, négatif s'il est entre 0 et — 10. C'est seulement quand il atteint, occasionnellement, près de 10 divisions qu'on procède à sa remise en place en déplaçant le fil du réticule.

Le corps à peser se place sur le plateau de gauche, la tare ou es poids — jusqu'au centigramme — sur le plateau de droite. Pour avoir le poids du corps, on ajoute aux poids se trouvant ur le plateau de droite le nombre lu sur le micromètre et on re- ranche algébriquement l'équilibre initial (2).

Si une substance doit être pesée dans une nacelle par exemple, on commence par établir la tare de la nacelle en s'arrangeant le façon qu'à l'équilibre le fil du réticule se trouve dans la ré- gion des 200 premières divisions de l'échelle micrométrique. On joute alors la substance. La différence des deux lectures donne e poids de la substance au millième de milligramme. En opé-

(1) On le retranche s'il est positif, on l'ajoute s'il est négatif.

ıinsi, on n'a pas à se servir des poids puisque la quantité ıtière employée est toujours inférieure à 10 milligrammes. deux pesées se font sans intervalle entre elles, il n'est pas saire en général de déterminer le zéro, car l'équilibre ini- e varie pas. Mais si une pesée ultérieure, non immédiate, écessaire (détermination des cendres, de l'eau de cristalli- ı, etc.) on doit tenir compte du déplacement du zéro. En un exemple :

lecture	Zéro à vide :	+ 0,1	
ecture	Nacelle :	(tare) + 125,2	Chiffre corrigé : 125,1
ecture	Zéro à vide :	— 0,4	
ecture	Nacelle :	(tare) + 497,9	Chiffre corrigé : 498,3

ls de la substance : 498,3 — 125,1 = 373,2 c'est-à-dire 3mg,732.

ie effectuée, rouvrir les volets des pots d'amortisseurs (1).

COMPARAISON DE LA BALANCE MICROCHIMIQUE ET DE LA MICROBALANCE APÉRIODIQUE

t certain que la balance de Kuhlmann, employée depuis dix rendu de grands services et donne toute satisfaction quant *écision* des pesées ; c'est elle, jusqu'à l'apparition de la e de Longue, que nous avons employée exclusivement sans jamais à élever à ce point de vue la moindre critique. rtant un fait frappe le chimiste qui a souvent à faire des ınalyses élémentaires : prenons comme exemple une com- n — dosage de C et H — qui demande de 20 à 25 minutes ge 6 pesées ; il est évident qu'avec une balance à cavalier llations comme la balance microchimique, la durée des est très considérable par rapport à la durée de la com- ı, puisqu'elle est sensiblement la même. Or il n'en est même en macrochimie où la durée des pesées est insigni- vis-à-vis de celle de la combustion qui est de plusieurs . Le temps que l'on met à effectuer une pesée a donc une ance beaucoup plus grande en microchimie. De plus, la ılité, en microanalyse, de faire des combustions en série ıns un après-midi sans difficulté — a pour conséquence

(1) n ce qui concerne l'installation de la balance, le choix de l'emplace- les précautions à prendre pour les pesées, voir pages 11, 12 et 14.

d'obliger l'opérateur à réaliser dans un court laps de temps un grand nombre de pesées : 22 dans le cas envisagé. Ce simple exemple fait comprendre immédiatement l'avantage énorme d'avoir à sa disposition une balance *apériodique* qui permet d'effectuer les pesées avec une grande économie de temps.

Mais ce n'est pas tout. Lorsqu'on fait une pesée avec la balance de Kuhlmann, il est indispensable d'observer un certain nombre d'oscillations doubles : disons 5 en moyenne, exigeant chacune 2 observations ; une pesée nécessite par conséquent 10 lectures (1). Or les traits de l'échelle divisée sont peu espacés et l'observation, sans être difficile, demande de l'habitude et surtout de l'application (2). Si l'on fait 5 combustions en série, 22 pesées sont nécessaires, ce qui représente environ 200 observations. Il en résulte que ces pesées, par leur fréquente répétition du fait même de la rapidité avec laquelle s'opèrent les combustions, constituent la partie la plus laborieuse de ces dosages et peuvent même devenir à la longue quelque peu fatigantes pour la vue. Etant donné la simplicité du dosage et l'aisance avec laquelle s'effectue une combustion, le contraste n'en est que plus marqué.

Dans la microbalance apériodique au contraire, chaque pesée n'exige qu'une seule observation, c'est-à-dire quelques secondes d'attention. Enfin, la position du microscope empêche l'observateur de s'approcher pour la lecture trop près de la balance et d'en fausser ainsi les indications.

A la demande de M. Longue, nous avons comparé le modèle d'essai de la microbalance apériodique avec la balance de Kuhlmann que possède l'Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg et nous avons constaté que le problème de la construction d'une balance répondant aux conditions qu'exige la microanalyse était dans ses grandes lignes résolu. Toutefois, quelques questions de détail, importantes cependant, demandaient une mise au point plus complète. M. Longue a bien voulu tenir compte de nos desideratas et a apporté tous ses soins à leur résolution.

Conclusion : identité de ces deux balances au point de vue de

(1) Plus les observations préliminaires pour rechercher la position convenable du cavalier sur la règle graduée du fléau.

(2) Certaines personnes ont même recours à l'observation à distance au moyen d'une loupe montée sur un support.

ıractéristiques, c'est-à-dire sensibilité et charge maxi-
Mais deux avantages très nets au profit de la microba-
périodique : **rapidité** et **facilité** des pesées ; avec comme
ence la possibilité *en fait* de prendre le zéro chaque fois
est nécessaire, ce que l'on a souvent tendance à omettre
balance microchimique.

— EMPLOI DU MICROPOINTEAU DIFFÉRENTIEL DANS LE MICRO-DUMAS

urs des nombreux dosages d'azote que nous avons
par le micro-Dumas, nous avons parfois éprouvé
difficulté pour le réglage du débit gazeux. Nous avons
la description de cette méthode (1) que, la combustion
, on doit fermer le robinet H_2 (fig. 18, page 87) puis
robinet H_1 de communication avec l'appareil de Kipp.
, on tourne avec précaution le robinet H_2 de façon à
n dégagement gazeux dont la vitesse ne dépasse pas
toutes les deux secondes. Or cette manœuvre nécessite
toujours un tâtonnement, souvent laborieux malgré la
poignée de ce robinet; un déplacement insignifiant de
té de la poignée suffit en effet pour passer brusquement
ıgement nul à un dégagement beaucoup trop considé-
l'on doit arrêter immédiatement. Force est de chercher
u la position convenable.

position a été dépassée à une ou plusieurs reprises,
ı nombre de bulles se sont dégagées à intervalles trop
és : les résultats s'en ressentent immédiatement et de-
trop élevés.

viter cet inconvénient, le seul de cette méthode
: — à la fois simple, rapide et précise — nous em-
M. Thivolle et moi, un micropointeau qui permet un
ktrêmement facile et précis de la vitesse de dégagement
s.

nteau différentiel, comme son nom l'indique, est con-
r un manchon en laiton (fig. 45), à l'intérieur duquel

s 86 et suivantes.

se déplacent deux tiges filetées, également en laiton, dont l
pas de vis sont différents. Ces deux tiges ne peuvent se déplac
l'une par rapport à l'autre que par translation ; leur déplacemc
relatif n'étant que de quelques dixièmes de millimètre lorsq
le pointeau est ouvert en grand est sans influence sur les raccor
adjacents.

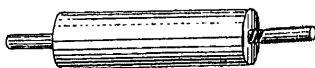



Fig. 45. — Micropointeau différentiel. (2/3 Grandeur naturelle).

Le pointeau se place entre l'appareil de Kipp et le tub
combustion (1); il s'adapte à l'extrémité du tube R (fig. 18) q
doit avoir même diamètre extérieur que la tige filetée du poi
teau ; un tube capillaire le relie au tube à combustion et le r
binet H_2 est naturellement supprimé.

Le pointeau étant fermé, un tour au moins du manchon
nécessaire pour obtenir un dégagement d'une bulle toutes l
deux secondes; par suite, aucun tâtonnement dans le régla
même si l'on fait ce dosage pour la première fois.

Le volume de l'espace nuisible à l'intérieur du pointeau
excessivement faible et le fait de placer celui-ci *avant* le tube
combustion lui enlève toute influence. Cet appareil (2), parfai
ment étanche pour les pressions qu'il a à supporter, doit ê
graissé exclusivement à la vaseline (3). Enfin son emploi n'i
flue pas sur la précision des résultats.

(1) La vis de plus gros diamètre du côté du tube à combustion.
(2) Etablissements Poulenc, constructeur.
(3) Il est bon de laver un pointeau neuf à l'eau et à l'alcool ou mieux le chauffer pendant une heure à 110° en y faisant passer un courant d'air.

TABLEAU POUR RAMENER LES GAZ A 0° ET 760 MM.

Ce tableau donne le coefficient par lequel il faut multiplier le volume d'un gaz quelconque recueilli à une température *t* sous une pression H pour obtenir immédiatement le volume qu'il occuperait à 0° sous 760 millimètres de mercure.

Exemple : Soit V le volume de gaz recueilli à 16°5 sous 773 millimètres.

On lit page 209 à l'intersection de la colonne 16,5 et de la ligne 773 le nombre 941.

$$V_0^{760} = V \times 0{,}941.$$

Tableau pour ramener les gaz à 0° et 760 millimètres

Pression	5°	5°5	6°	6°5	7°	7°5	8°	8°5	9°	9°5	10°	10°5	11°	11°5	12°	12°5	13°	13°5	14°	14°5	Pression
m/m																					m/m
743	952	950	948	946	944	942	940	938	936	933	931	929	927	925	924	921	919	916	914	912	743
744	954	952	950	948	945	943	941	939	937	934	932	930	928	926	925	922	920	918	916	914	744
745	955	953	951	949	946	945	943	941	938	936	934	932	930	928	926	923	921	919	917	915	745
746	956	954	952	950	948	946	944	942	939	937	935	933	932	929	927	924	922	920	918	916	746
747	957	955	953	951	949	948	946	944	941	939	937	936	933	930	928	925	923	921	919	917	747
748	958	956	954	952	950	949	947	945	942	940	938	936	934	931	929	926	924	922	921	918	748
749	960	958	956	954	952	950	948	946	943	941	939	937	936	932	930	928	926	924	922	920	749
750	961	959	957	955	953	951	949	947	944	942	940	938	936	933	931	929	927	925	923	921	750
751	962	960	958	956	954	952	950	948	945	943	941	939	937	934	932	930	929	927	924	922	751
752	963	961	959	957	955	953	951	950	947	945	943	941	939	936	934	932	930	928	926	924	752
753	964	962	960	958	956	954	952	951	948	946	944	942	940	938	936	933	931	929	927	925	753
754	965	963	961	959	957	955	953	952	949	947	945	943	941	939	937	935	933	930	928	926	754
755	967	965	963	961	958	957	955	953	950	948	946	944	943	940	938	936	934	931	929	927	755
756	968	966	964	962	960	958	956	955	952	950	948	946	944	941	939	937	935	933	931	928	756
757	971	968	965	963	961	959	957	956	953	951	949	947	945	942	940	938	936	934	932	929	757
758	972	970	967	964	962	960	958	957	954	952	950	948	946	943	941	939	937	935	933	931	758
759	973	971	969	966	964	961	959	958	955	953	951	949	947	944	942	940	938	936	934	932	759

Pression	5°	5°5	6°	6°5	7°	7°5	8°	8°5	9°	9°5	10°	10°5	11°	11°5	12°	12°5	13°	13°5	14°	14°5	Pression
761	975	973	971	970	968	966	963	961	958	956	954	952	950	947	945	943	941	939	937	935	761
762	976	974	972	971	969	967	965	963	960	958	956	953	951	948	946	945	942	940	939	936	762
763	978	976	974	972	970	968	966	964	961	959	957	954	952	950	948	946	944	942	940	938	763
764	979	977	975	973	971	969	967	965	962	960	958	956	954	952	949	947	945	943	941	939	764
765	980	978	976	974	972	970	968	966	963	961	959	957	955	953	952	949	946	944	942	940	765
766	981	979	977	975	973	971	969	967	964	962	960	958	956	954	953	950	948	945	943	941	766
767	982	980	978	976	974	972	970	968	965	963	961	959	958	956	954	951	949	946	944	942	767
768	983	981	979	977	975	973	971	970	967	965	963	961	959	957	955	952	950	948	946	944	768
769	984	982	980	978	976	974	972	971	968	966	964	962	960	958	957	954	952	949	947	945	769
770	985	983	981	979	977	975	973	972	969	967	965	963	962	960	958	955	953	950	948	946	770
771	986	984	982	980	978	976	974	973	971	969	967	965	963	961	959	956	954	952	950	947	771
772	987	985	983	981	979	977	976	975	972	970	968	966	964	962	960	957	955	953	951	949	772
773	989	987	985	983	981	979	978	976	973	971	969	967	965	963	962	959	956	954	952	950	773
774	990	988	986	985	983	981	979	977	974	972	970	968	966	964	963	960	957	955	953	951	774
775	991	989	988	986	984	982	980	979	976	974	972	969	968	966	964	961	959	956	954	952	775
776	992	991	989	987	985	984	981	980	977	975	973	971	969	967	965	962	960	958	956	953	776
777	994	993	991	989	987	985	983	981	978	976	974	972	970	968	966	963	961	959	957	954	777

pour les températures comprises entre 5° et 15°.

Tableau pour ramener les gaz à 0° et 760 millimètres

Pression	15°	15°5	16°	16°5	17°	17°5	18°	18°5	19°	19°5	20°	20°5	21°	21°5	22°	22°5	23°	23°5	24°	24°5	25°	Pression
m/m																						m/m
743	910	908	906	904	902	900	898	895	893	891	889	887	885	882	880	878	876	873	871	869	868	743
744	912	909	907	905	903	901	899	897	895	892	890	888	886	884	882	879	877	874	872	870	869	744
745	913	911	909	906	904	902	900	898	896	893	891	889	887	885	883	880	878	875	873	871	870	745
746	914	912	910	908	906	903	901	899	897	895	893	891	889	886	884	882	880	877	875	873	872	746
747	915	913	911	909	907	905	903	900	898	896	894	892	890	887	886	883	881	878	876	874	873	747
748	917	914	912	910	908	906	904	902	900	897	895	893	891	888	886	884	882	879	877	875	874	748
749	918	916	914	911	909	907	905	903	901	898	896	894	892	890	888	885	883	880	878	876	875	749
750	919	917	916	913	911	908	906	904	902	900	898	896	894	891	889	887	885	883	881	879	877	750
751	920	919	918	915	912	909	907	905	903	901	899	897	895	892	890	888	886	884	882	880	878	751
752	922	920	919	916	913	910	908	906	904	902	900	898	896	893	891	889	887	885	883	881	879	752
753	923	921	920	917	914	911	909	907	906	904	902	899	897	895	893	890	888	886	884	882	880	753
754	924	922	921	918	916	913	911	909	908	905	903	900	898	896	894	891	889	887	885	883	881	754
755	925	923	922	919	917	914	912	910	909	906	904	901	899	897	895	893	891	888	886	884	882	755
756	926	924	922	920	918	916	914	912	910	907	905	902	900	898	896	894	892	889	887	885	884	756
757	927	925	923	921	919	917	915	913	911	909	907	904	902	899	897	895	893	890	888	886	885	757
768	929	926	924	922	920	918	916	914	913	910	908	905	904	901	898	896	894	892	890	888	886	758
759	930	927	926	923	922	920	918	916	914	911	909	906	905	902	900	898	896	893	891	889	887	759

Pression	15°	15°5	16°	16°5	17°	17°5	18°	18°5	19°	19°5	20°	20°5	21°	21°5	22°	22°5	23°	23°5	24°	24°5	25°	Pression
760	932	929	927	925	923	921	919	917	915	912	910	905	906	903	901	899	897	894	892	890	888	760
761	933	931	929	926	924	922	920	918	916	913	911	909	907	904	902	900	898	895	893	891	889	761
762	934	932	930	927	925	923	921	919	917	915	913	910	908	905	903	901	899	896	894	892	890	762
763	936	933	931	928	926	924	922	920	918	916	914	911	909	907	905	902	900	898	896	894	892	763
764	937	934	932	929	928	926	924	921	919	917	916	912	910	908	906	904	902	899	897	895	893	764
765	938	935	933	930	929	927	925	922	920	918	916	914	912	909	907	905	903	900	898	896	894	765
766	939	936	934	933	930	928	927	924	922	920	918	915	913	910	908	906	904	901	899	897	896	766
767	940	935	936	934	932	930	928	925	923	921	919	916	914	912	910	907	905	902	900	898	897	767
768	942	940	939	936	933	931	929	926	924	922	920	917	915	913	911	908	906	904	902	900	898	768
769	943	941	940	937	934	932	930	927	925	923	921	919	917	914	912	909	907	905	903	901	899	769
770	944	942	941	938	936	933	931	929	927	925	923	920	918	915	913	911	909	906	904	902	900	770
771	945	943	942	939	937	934	932	930	928	926	924	921	919	916	914	912	910	907	905	903	902	771
772	947	945	943	940	938	936	934	931	929	927	925	922	920	918	916	913	911	908	906	904	903	772
773	948	946	944	941	939	937	935	932	930	928	927	924	922	919	917	914	912	910	908	906	904	773
774	949	947	945	942	940	938	936	933	931	929	928	925	923	920	918	916	914	911	909	907	905	774
775	950	948	946	944	942	939	937	935	932	930	929	926	924	921	919	917	915	912	910	908	906	775
776	951	949	947	945	943	940	938	936	934	932	930	927	925	922	920	918	916	913	911	909	908	776
777	952	950	948	946	944	942	940	937	935	933	931	928	926	924	922	919	917	915	913	911	909	777

pour les températures comprises entre 15° et 25°.

III — MICRODOSAGE DE L'URÉE

De Nicloux et Welter

Etant donnée l'importance, particulièrement au point de vue clinique, du dosage de l'urée dans le sang et les différents liquides de l'économie, il était intéressant de mettre au point une microméthode qui permît d'effectuer cette détermination rapidement et avec précision. Nous appuyant sur les travaux de Fosse (1), nous nous sommes adressés comme réactif au xanthydrol, qui précipite l'urée en milieu acétique à l'état de dixanthylurée. Cette réaction, à la fois quantitative et spécifique, permet de doser avec une grande approximation des quantités extrêmement faibles d'urée : jusqu'à cinq centièmes de milligramme et même moins (2).

1° *Dosage de l'urée en solution aqueuse.* — Dans une petite capsule de verre, de 10 à 15 cm^3 de capacité et parfaitement propre, on introduit 1 cm^3 exactement mesuré d'une solution d'urée en renfermant au maximum 1 milligramme ; on ajoute un volume égal d'acide acétique cristallisable (3), on remue avec une petite baguette de verre (de 2 à 3 millimètres de diamètre et 50 de long) qu'on laisse à demeure dans la capsule, puis on ajoute 0 cm^3, 2 d'une solution à 5 % de xanthydrol dans l'alcool méthylique, on remue à nouveau et on couvre d'un verre de montre pour éviter les poussières. Lorsque le précipité commence à se former, ce qui demande quelques minutes, on remue encore pendant quelques instants le liquide trouble pour faciliter la floculation du précipité, qui se sépare aussitôt. La précipitation est totale en 45 minutes.

Pour filtrer, on se sert d'un microcreuset de Neubauer, monté sur une fiole conique comme l'indique la figure 28 ; le mode de filtration est sensiblement le même que dans le dosage du soufre (page 131).

(1) R. Fosse, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : années 1912, 1913, 1914, 1919.

R. Fosse, A. Robyn et F. François, *Analyse quantitative gravimétrique de l'urée dans le sang.* (*C. R. de l'Acad. des Sciences*, 1914, t. CLIX, p. 367.).

(2) Maurice Nicloux et Georges Welter, *C. R. de l'Acad. des Sciences*, 1921, t. CLXXIII, p. 1490. *Bul. Soc. Chimie biologique*, 1922, t. IV, p. 128-142. *C. R. de la Soc. de Biologie*, 1922, t. LXXXVI, p. 161.

(3) Employer 1 cm^3,5 d'acide acétique si la solution renferme plus de 0 mg, 4 d'urée par centimètre cube.

Au moyen d'un jet de pissette, on mouille avec de l'alcool la roi intérieure du raccord et l'extérieur du creuset, puis on gage celui-ci dans le raccord dont la partie libre est ensuite aptée au tube monté sur la fiole.

On commence par faire passer à travers le creuset 1 à 2 gouttes lcool, puis on y verse le liquide tenant en suspension le écipité, en s'aidant du petit agitateur tenu verticalement au-ssus et dans l'axe du creuset, le bec (1) de la capsule étant contact avec lui. Lorsque le creuset est presque plein, on ire avec précaution; il se vide très rapidement et on le nplit à nouveau jusqu'à ce qu'il ne reste plus de liquide dans capsule.

Pour le lavage, on dispose de 2 petites pissettes donnant un très fin et contenant l'une de l'alcool éthylique à 95° saturé dixanthylurée, l'autre de l'eau distillée également saturée de nthylurée. Le lavage de la capsule se fait d'abord en tenant le tit agitateur au-dessus d'elle et l'arrosant de quelques gouttes lcool pour le débarrasser de toute trace de précipité; l'alcool nbe dans la capsule où il est remué avec la petite plume (2) présentée fig. 29, de façon à remettre en suspension le préci-é qui adhère à la paroi; on fait passer le tout dans un creuset maintenant, cette fois, la plume contre le bec de la capsule et veillant à ce qu'elle ne vienne au contact ni des parois du euset, ni du liquide qui s'y trouve. On recommence ce lavage ois encore, toujours avec de très petites quantités de liquide. Ceci fait, on arrose les parois du creuset avec quelques gouttes lcool pour rassembler au fond, s'il y a lieu, tout le précipité; is on lave celui-ci deux fois de suite avec 2 à 3 gouttes d'eau, nouveau deux fois avec 2 à 3 gouttes d'alcool, enfin deux fois ec 2 à 3 gouttes d'eau; on termine par 2 gouttes d'eau distillée re. La filtration, lavage compris, demande 5 minutes.

Le creuset est alors placé sur le bloc de la figure 13 et chauffé minutes à 105-110°; ce temps écoulé, on le munit de son cou-rcle, on le saisit avec les pinces à bouts de platine et on le ce sur un bloc de cuivre qu'on introduit dans un dessicca-ır: on attend encore 10 minutes et on pèse. Un nouveau chauf-ge, suivi d'une nouvelle pesée, montrerait que le poids se re-oduit à 0 mg, 001 — 0 mg, 002 près. L'erreur absolue ne

(1) Rendu très légèrement gras au moyen d'une *trace* de vaseline.
(2) Conservée dans un tube à essai bien bouché.

dépasse pas 0 mg, 002 — 0 mg, 003 pour des solutions aqueuses d'urée.

Pour nettoyer le creuset, on le place dans une capsule contenant de l'eau en ébullition active; sous l'effet de la brusque élévation de température, le précipité se détache presque instantanément en plaques que l'on enlève au moyen d'un fort jet de pissette. Le creuset, lavé à l'eau distillée intérieurement et extérieurement, est placé sur le couvercle d'un grand creuset de platine reposant sur un triangle en terre; on le chauffe doucement d'abord pour éliminer l'eau, puis on le porte au rouge sombre et on le place enfin sur un bloc de cuivre qu'on introduit dans le dessiccateur.

2° *Dosage de l'urée dans le sérum et le plasma sanguins* (1).

Suivant la quantité de sérum ou de plasma dont on dispose, on en mesure au moyen d'une bonne pipette 1 cm³, 0 cm³,5 ou 0 cm³,3 que l'on fait couler dans un petit tube à essai. Au volume primitif on ajoute 5 volumes d'eau distillée et 1 volume de réactif de Tanret (2) exactement mesurés, on remue le liquide avec une baguette de verre de petit diamètre, on attend 5 minutes et on filtre sur un très petit filtre à plis en recueillant le filtrat dans une petite éprouvette graduée de 5 ou 10 cm³. La filtration se fait rapidement et le liquide, exempt de matières albuminoïdes, passe clair dès la première goutte.

Le dosage s'effectue sur le filtrat comme dans le paragraphe précédent. La dilution au 1/7e évite tout calcul (3) : le poids du précipité représente le taux de l'urée par cm³ de sérum.

Dans le cas où l'on part de 1 cm³ ou de 0 cm³,5 de sérum, on dispose d'une quantité de filtrat suffisante pour effectuer le do-

(1) Pour le dosage de l'urée dans le liquide céphalo-rachidien et la lymphe voir Maurice Nicloux et Georges Welter, *C. R. de la Soc. de Biologie*, 1922, t. LXXXVII, p. 584.

(2) Composition du réactif de Tanret :

Iodure de potassium	3,60 gr.
Bichlorure de mercure	1,35
Eau distillée	80 cm³
Acide acétique cristallisable	20 cm³,

(3) La dixanthylurée $O(C^6H^4)^2CH — NH — CO — NH — CH(C^6H^4)^2O$ a pour poids moléculaire 420 et l'urée 60.

ge sur 2 cm³, ce qui est préférable (1) ; il faut alors diviser par e poids du précipité pour avoir le taux de l'urée en milli-ımmes par centimètre cube.

Lorsque la quantité d'urée dans le sérum ne dépasse pas ıg, 5 par centimètre cube, ce qui est le cas général, la préci-ıtion de l'urée à l'état de xanthylurée est complète en 30 mi-es. Au-dessus de 3 milligrammes d'urée par centimètre cube, st nécessaire d'augmenter légèrement la concentration en le acétique (1 cm³,5 au lieu de 1 cm³ pour 1 cm³ de filtrat) ; iquement, il suffit de rajouter au cours même de la précipi-on 0 cm³,5 d'acide acétique cristallisable si le précipité parait abondant. Durée du dosage : 1 h. 30. Erreur absolue : g, 01 lorsqu'on part de 1 cm³ ou 0 cm³, 5 de sérum.

es quantités de sang nécessaires pour pouvoir pipetter 1 cm³, ı³,5 ou 0 cm³,3 de sérum ou de plasma sont respectivement cm³,5, 1 cm³,5 ou 1 cm³. Pour être certain de pouvoir effec-ce pipettage à partir d'aussi faibles quan-(2), il est indispensable de recourir à la ocentrifugation.

a b

Fig. 46. — Tubes pour microcentrifugation (2/3 Grandeur naturelle).

MICROCENTRIFUGATION

le s'effectue dans des tubes analogues ux que représente la figure 46. Chacun x se compose de 2 tubes de verre de dia-es différents, soudés entre eux. Leur ueur dépend de la centrifugeuse em-ée qui doit tourner au moins à 4000 s ; avec une centrifugeuse de Jouan tour-à 7000, on peut employer le modèle *a* e longueur totale de 122 millimètres. Comme on peut ectionner soi-même ces tubes en quelques minutes, il est rable d'en avoir un jeu de trois, tous de même longueur,

Employer alors 2 centimètres cubes d'acide acétique et toujours 0 cm³,2 anthydrol.

La prise de sang est recueillie directement dans un petit tube de 10 mil-res environ de diamètre intérieur, d'un volume à peine supérieur à la ,ité de sang que l'on veut recueillir et contenant, par centimètre cube ng, 1 centimètre carré de papier oxalaté et 1 centimètre carré de papier ıré. Remuer quelques instants pour éviter la coagulation. Le papier

mais de capacités en rapport avec la quanti
dispose (1).

Lorsqu'on les remplit, le sang reste dans la
pour le faire pénétrer dans l'appendice, il suffi
le tube, jusqu'au fond, un fil de cuivre ou d'
mètre environ de diamètre et de le faire gliss
prises dans la partie étroite qui se remplit en q
Ces tubes s'adaptent dans les formes en bois d
dans lesquelles ils sont maintenus au moyen
liège percé d'un trou dans lequel on engage l
tube.

La centrifugation terminée — 10 minutes à
totalité des globules se trouve dans l'appendi
est réglé (en épaississant à la flamme l'extrémi
qu'il y ait toujours au moins 5 à 6 millimètres
la partie supérieure de l'appendice. On peut al
entraîner de globules, le sérum qui se trouv
élargie.

Le lavage de ces tubes ne présente pas de d
de les retourner après y avoir introduit le fil d
gent ; ils se vident en totalité et sont lavés à l'e

oxalaté doit renfermer 4 milligrammes $C^2O^4K^2$ par
papier cyanuré 0 mg, 4 $HgCy^2$ par centimètre carré. Po
mier, on trempe du papier filtre ordinaire dans une
d'oxalate de potassium et on le sèche à l'étuve à 100°.
cond, on imbibe du papier filtre d'une solution à 2 °/₀₀ de
et on le sèche à l'étuve à 80° au maximum. Le cyanure de
de conservation du taux de l'urée sanguine. G. Font
C. R. de la Soc. de Biologie, 1922, t. LXXXVII, p. 586.

(1)

Volume de sang	1 cm³		
Tubes	*a*	*b*	
Diamètre extérieur de la partie supérieure (en millimètres)	9	9	
Diamètre intérieur de l'appendice	3	3,5	
Longueur totale de l'appendice	92	77	9
Volume total de l'appendice	0 cm³, 6		0

La plupart des centrifugeuses ne permettent d'emplo
d'une longueur totale de 110 millimètres (*b* fig. 46). L
conviennent le mieux sont indiquées ci-dessus ; le tube
sang porte seul à hauteur de la soudure un étranglement
2,5 à 3 millimètres) qui évite tout entraînement de globu

IV. — MICROANALYSE DES GAZ

1. DOSAGE DES GAZ PAR ABSORPTIO .

Lorsqu'on veut analyser de très petits volumes gazeux, on se heurte à de grandes difficultés, car on ne peut réduire dans une proportion suffisante le diamètre des cloches et la précision diminue rapidement. Van Slyke et ses collaborateurs ont publié récemment (1) un procédé très simple qui permet non seulement de mesurer de très petits volumes gazeux (moins de 0 cm^3,05) avec une grande précision, mais aussi de soumettre le gaz à l'action des divers réactifs par une manipulation d'une extrême simplicité. Le principe est de mesurer le gaz sous une forte dépression de façon, en augmentant le volume, à diminuer dans une proportion considérable l'erreur relative, l'erreur absolue restant constante.

L'appareil employé par Van Slyke est un tube de 2 mm, 7 de diamètre intérieur, très bien calibré et gradué en centièmes de centimètre cube ; 1 cm^3 occupe une longueur de 150 à 160 millimètres, ce qui permet d'apprécier le dixième de division, c'est-à-dire le millième de cm^3. Le tube porte à la partie supérieure un robinet à 2 voies sur lequel sont soudés d'une part un tube à entonnoir dans lequel on introduira ultérieurement le ou les réactifs et d'autre part un tube étroit par lequel on fera pénétrer le gaz dans l'appareil. A la partie inférieure du tube gradué est adapté un caoutchouc épais qui le met en communication avec un flacon tubulé contenant du mercure. La tige graduée est complètement entourée d'eau au moyen d'un manchon dont l'extrémité supérieure touche au robinet sans gêner la manœuvre de celui-ci.

Le gaz étant introduit dans le tube, primitivement rempli d'eau, on abaisse le flacon rempli de mercure de façon à créer une dépression de 500 millimètres, qui est celle convenant le mieux ; on mesure le volume du gaz et on prend la température de l'eau et la pression atmosphérique H. Pour ramener le gaz à la pression atmosphérique, on doit multiplier le volume lu par

(1) VAN SLYKE, DONALD D., and WILLIAM C. STADIE, *The determination of the gases of the blood* (manification of small gas volumes by reduction of pressure), *The Journal of Biological Chemistry*, 1921, t. XLIX, p. 5.

ficient $\frac{H - h - F}{H - F}$ où h est la différence de niveau du mer-
t F la tension maxima de la vapeur d'eau à la tempéra-
e l'expérience.
·éactif absorbeur est versé dans le tube à entonnoir et,
ıt le robinet dans la position convenable, on fait couler
ent le réactif dans la tige graduée ; s'il est un peu vis-
, comme par exemple le pyrogallate employé pour le do-
e l'oxygène, on lave les parois du tube gradué en faisant
·er une petite quantité d'eau. Si l'on a fait couler le réactif
ıpidement, il peut se former un chapelet qu'on fait dispa-
soit en tapottant l'appareil, soit en introduisant par la
supérieure quelques gouttes de mercure. Le deuxième lec-
: fait dans les mêmes conditions que la première ; 2 mi-
suffisent pour que l'équilibre de température soit atteint.
ıppareil, utilisé par l'auteur pour l'extraction et l'analyse
z du sang, à partir de 1 cm³ de sang, a donné des résultats
tement concordants.

2. DOSAGE DES GAZ PAR COMBUSTION

est pas possible, en microanalyse, d'employer un eudio-
ordinaire de dimensions réduites, car, outre les difficultés
struction, la combustion est toujours incomplète dans un
e faible diamètre, même en présence d'un excès d'oxy-
comme d'autre part, les tubes étroits permettent seuls une
: précise, la difficulté paraissait insurmontable. Elle a été
génieusement résolue dans le microeudiomètre de Ni-
fig. 47). Cet appareil (1), très simple et d'une manipu-
facile, permet en effet de réaliser l'explosion dans un tube
mment large et de faire la mesure de volume dans un
roit. Il se compose d'une cloche de 12 millimètres de dia-
surmontée d'un tube gradué en 1/50e de cm³, d'un volume
: 2 centimètres cubes ; comme un cm³ occupe 120 milli-
environ, il est possible d'apprécier très facilement le
e division, c'est-à-dire 0 cm³,005. La cloche porte la-
ıent un appendice que l'on aperçoit sur la figure et dont
lons voir le rôle.

(1) URICE NICLOUX, *Microdosage de l'oxyde de carbone dans le sang* *ions*, *Bulletin de la Soc. de Chimie biologique*, 1921, t. III, p. 286.

gaz à analyser est transvasé dans le microeudiomètre sur
ve à eau ; en raison du faible diamètre du tube gradué la
ne peut y pénétrer et reste dans la cloche. Alors, toujours
ı cuve à eau, on engage dans la cloche un fil de cuivre ou
ɜnt bien propre et on le pousse jusqu'à l'extrémité supé-
ɜ du tube : le gaz s'élève lentement en sui-
le fil qui sert de conducteur et atteint en
ues instants la partie supérieure; on re-
: fil et on lit le volume de gaz sur une cuve
ı à température constante, constituée par
orouvette cylindrique dans laquelle circule
urant d'eau. Cette lecture faite, on intro-
ans l'eudiomètre un volume approximati-
ıt connu d'oxygène, que l'on fait pénétrer
cloche dans le tube gradué au moyen du
cuivre comme précédemment; puis on
mesure de volume.
ɜgit maintenant de passer à la combus-
t, dans ce but, de ramener le gaz dans la
. Cette opération peut se faire sur la cuve
mais il est beaucoup plus simple de la
ι l'air libre. Pour cela on bouche l'appareil
e doigt, on le sort de la cuve et on l'in-
. peu près à 45°, l'extrémité de la tige gra-
n bas, l'appendice soufflé sur la cloche
vers le haut. Cette position une fois at-
il n'y a plus aucune crainte d'une rentrée
u d'une sortie de gaz de l'appareil. On in-
t à nouveau le fil de cuivre dans le tube
é et on voit les bulles sortir une à une de la
ıénétrer dans la cloche et se rassembler
appendice. Le fil enlevé, l'appareil est bou-
ec le doigt et replacé verticalement, la tige
ıt : dans ce mouvement, le gaz passe de
ıı dans la cloche. Pour le faire exploser on place le
ıudiomètre dans une cuve à eau contenant un inflamma-
ɔar exemple celui de l'eudiomètre à eau de Gréhant (1),
fil de platine qu'on peut porter au rouge par un courant

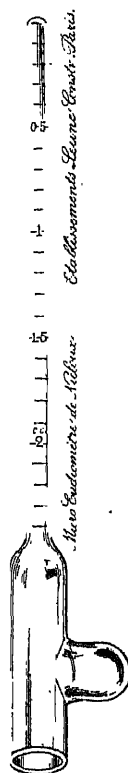



Fig 47. — Micro-eudiomètre de Nicloux. (1/3 Grandeur naturelle).

ulletin de la Société de Chimie biologique, 1920, t. II, p. 176.

électrique. La masse gazeuse est soumise entièrement à l'action du fil de platine et l'explosion se fait dans d'excellentes conditions (1).

Pour terminer, le microeudiomètre est porté sur la cuve à eau; on absorbe, s'il y a lieu, le produit de la combustion par la potasse, on renvoie le gaz au moyen du fil de cuivre dans le tube gradué, on replace l'appareil dans l'éprouvette servant de cuve à eau à température constante et on lit le volume final du gaz. La réduction de volume fournit les éléments du calcul de l'analyse.

Il est évident que cet appareil peut également servir pour l'analyse des gaz par absorption.

(1) Dans les cas où l'explosion n'a pas lieu, pour assurer une combustion complète porter le fil de platine au rouge blanc, par de rapides alternances, une cinquantaine de fois.

TABLE DES MATIÈRES

Imprimerie des Presses Universitaires, 49, Boulevard St-Michel, Paris.